N° d'ordre
347

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mohamed SEBTI

Contribution à l'étude expérimentale de l'absorption et de la photoluminescence de quelques quinones aromatiques.

Soutenue le Janvier 1972, devant la Commission d'Examen :

MM.	R. LOCHET, Professeur	*Président*
	A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut . . .	*Examinateurs*
	J. DESCHAMPS, Professeur à l'Université de Pau	
M^lle	E. LAFFITTE, Professeur.	
M.	G. NOUCHI, Maître de Recherches au C. N. R. S.	

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547315_0014

N° d'ordre
347

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mohamed SEBTI

Contribution à l'étude expérimentale de l'absorption et de la photoluminescence de quelques quinones aromatiques.

Soutenue le *Janvier 1972, devant la Commission d'Examen :*

MM. R. LOCHET, Professeur . . . . . *Président*
A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut . . .
J. DESCHAMPS, Professeur à l'Université de Pau . . . . . *Examinateurs*
M^lle E. LAFFITTE, Professeur. . . . . *Examinateurs*
M. G. NOUCHI, Maître de Recherches au C. N. R. S. . . . . *Examinateurs*

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Au moment où je termine mes Recherches Scientifiques dans un Laboratoire français, il m'est agréable de remercier le Conseil de l'Université MOHAMED V de RABAT ainsi que le Ministère Marocain de l'Education Nationale qui, durant ces dernières années m'ont permis de consacrer toute mon activité à la Recherche Scientifique.

A mes parents,

A tous ceux qui me sont chers,

A tous les miens

. A Monsieur le Professeur A. ROUSSET
Membre correspondant de l'Académie des Sciences

A Mon Maître, Monsieur le Doyen J. DESCHAMPS
Professeur à l'Université de PAU

A Monsieur G. NOUCHI,
Directeur du Laboratoire d'optique moléculaire
de l'Université de Bordeaux I

Hommage respectueux et reconnaissant.

PREFACE

L'étude de la luminescence des dérivés organiques où coexistent des états excités de nature n, π^* et π, π^* doit permettre de vérifier les conclusions des études théoriques et les hypothèses qu'avait suggérées l'étude de l'absorption visible et ultra-violette.

Depuis les travaux de LEWIS, KASHA et SHPOLSKII, on sait qu'on peut obtenir dans de nombreux cas des spectres de luminescence intenses et finement structurés en opérant sur des solutions étendues, vitreuses ou cristallisées à la température de l'azote liquide.

Si les quinones ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques, par contre la difficulté d'obtenir ces dérivés à l'état pur a gêné l'étude de l'émission de ces corps en solution.

Grâce à l'amabilité de Monsieur le Professeur DESCHAMPS dont les études théoriques font autorité dans ce domaine, nous avons pu disposer d'un certain nombre de ces dérivés relativement purs et commencer une étude expérimentale de leurs transitions électroniques. Par la suite, nous avons fait porter notre étude sur une série plus complète, et grâce à un dispositif efficace de purification par sublimation, nous avons pu obtenir pour chacun, des spectres d'absorption et surtout de luminescence de grande "pureté" et inédits pour la plupart.

En définitive, notre étude a porté sur un ensemble de quarante quinones réparties en six familles différentes. Nous avons pu ainsi dans la plupart des cas confirmer ou établir les schémas des niveaux électroniques et déterminer leur nature $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$. Ces travaux ont été effectués au Laboratoire d'Optique Moléculaire de l'Université de Bordeaux I (E.R.A. n° 16).

Je remercie Monsieur le Professeur ROUSSET qui ne m'a ménagé ni ses conseils, ni ses encouragements.

Je remercie Monsieur le Doyen DESCHAMPS qui m'a suggéré le sujet de mes recherches ainsi que Mademoiselle LAFFITTE et Monsieur LOCHET, Professeurs, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je dois au dévouement de Monsieur le Professeur LOCHET mon initiation à de nombreuses techniques de luminescence dont on pourra juger l'efficacité à la lecture de ce mémoire.

Monsieur NOUCHI, directeur du Laboratoire d'Optique Moléculaire, s'est particulièrement intéressé à mes recherches et je le remercie pour ses conseils.

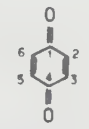
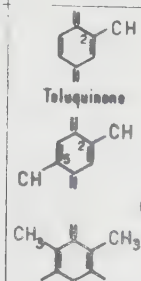
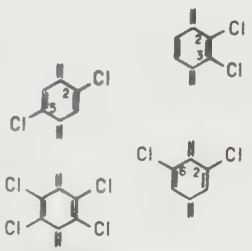
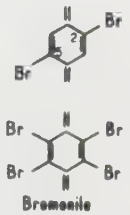
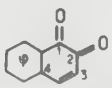
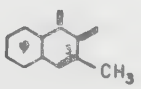
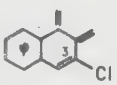
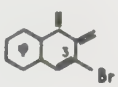
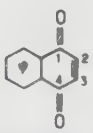
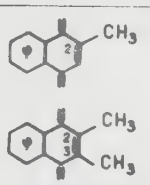
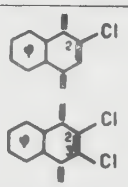
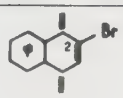
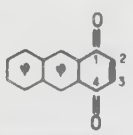
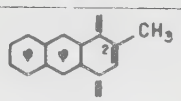
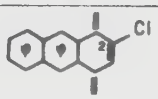
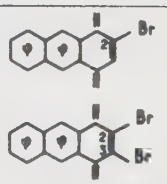
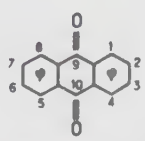
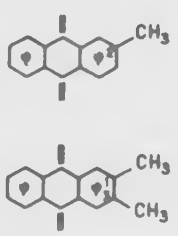
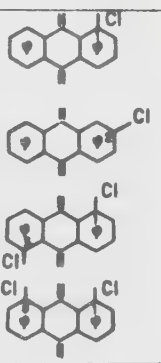
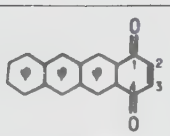
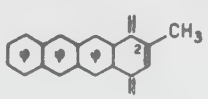
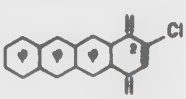
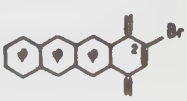
Je remercie les chercheurs du Laboratoire qui se sont intéressés à nos travaux et plus particulièrement Monsieur DUPUY, chargé de recherches au C.N.R.S. et Monsieur LOUSTAUNEAU, Maître-Assistant avec lesquels nous avons eu de longues et fructueuses discussions.

J'adresse mes remerciements les plus cordiaux à Messieurs MEGEL et PEE qui ont mesuré la durée de vie de quelques unes des émissions de nos quinones.

J'ai été très sensible au dévouement et à la gentillesse du personnel technique qu'il s'agisse de Madame ROBERT, Messieurs LOZANO, GAILLARD, DESTOR et HERNANDEZ et tout particulièrement Messieurs BARTHE et HAU qui ont participé à l'illustration de ce mémoire.

Certains des produits utilisés, non disponibles dans le commerce, nous ont été gracieusement fournis par Monsieur le Doyen DESCHAMPS de l'Université de PAU, Monsieur le Professeur COHEN de l'Université de RABAT, Monsieur GAULTIER et Madame HOUSTY du Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Bordeaux . Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

QUINONES ÉTUDIÉES

QUINONES NON SUBSTITUÉES	QUINONES MÉTHYLÉES	QUINONES CHLORÉES	QUINONES BROMÉES
 PARABENZOQUINONE (P.B.Q.)	 Toluquinone, Duroquinone	 Chloranile	 Bromanile
 NAPHTOQUINONE 1_2 (N.Q.1.2)			
 NAPHTOQUINONE 1_4 (N.Q.1.4)			
 ANTHRAQUINONE 1.4 (A.Q.1.4)			
 ANTHRAQUINONE 9_10 (A.Q.9.10)			
 NAPHTACENE QUINONE 1_4 (T.Q.1.4)			

S O M M A I R E

PREFACE — Page

CHAPITRE I : GENERALITES — 1

I - Généralité sur la Photoluminescence 1

A/ Schéma de JABLONSKI 1

B/ Techniques générales 2

1 - Effet de la température

2 - Effet du solvant

3 - Effet de la concentration

4 - Moyen de refroidissement

II - Etude des différentes transitions électroniques 3

Bibliographie 4

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES — 5

I - Composés utilisés 5

A/ Les quinones 5

B/ Les solvants 5

II - Etude expérimentale de l'absorption en solution et à 298° K 7

A/ Montage de fluorescence 7

B/ Montage du phosphoroscope 9

IV - Etude expérimentale de la durée de vie des émissions 10

V - Etude des spectres ; enregistrement 11

Bibliographie 12

CHAPITRE III : LES PARABENZOQUINONES — 13

1ère partie : La Parabenzoquinone non substituée

I - Géométrie de la PBQ 13

II - Fréquences I.R et RAMAN 13
III - Etude de l'absorption de la PBQ 14
A/ Travaux antérieurs 14
1 - Vapeur
2 - Cristal
3 - Solution
4 - Théorie
B/ Absorption de la PBQ en solution à 298° K 19
IV - Luminescence de la PBQ 23
A/ Travaux antérieurs 23
1 - Vapeur
2 - Cristal
B/ Photoluminescence de la PBQ en solution à 77° K 24
Transfert à partir de la PBQ 27
2ème partie : Les composés méthylés de la PBQ 28
I - Géométrie 28
II - Fréquences de vibrations 28
III - Etude de l'absorption 29
A/ Travaux antérieurs 29
1 - Vapeur
2 - Cristal
3 - Solution
B/ Analyse et discussion de nos résultats 30
IV - Luminescence des composés méthylés de la PBQ 37
A/ Travaux antérieurs 37
1 - Vapeur
2 - Cristal
B/ Photoluminescence des solutions à 77° K 37
3ème partie : Les composés halogénés de la PBQ 43
I - Géométrie des composés halogénés 43

II - Fréquences I.R et RAMAN 44
III - Etude de l'absorption 44
A/ Travaux antérieurs 44
1 - Vapeur
2 - Cristal
3 - Solution
4 - Théorie
B/ Absorption en solution à 298° K 46
IV - Luminescence des composés halogénés de la PBQ .. 56
A/ Travaux antérieurs (vapeur) 56
B/ Photoluminescence des composés halogénés en solution à 77° K 56
Bibliographie 60
CHAPITRE IV : LES NAPHTOQUINONES 1-4 63
I - Géométrie 63
II - I.R. et RAMAN 63
III - Absorption des NQ 1-4 64
A/ Travaux antérieurs 64
1 - Cristal
2 - Vapeur
3 - Solution
4 - Théorie
B/ Absorption en solution à 298° K 67
IV - Luminescence des NQ 1-4 75
A/ Travaux antérieurs 75
1 - Vapeur
2 - Solution
B/ Photoluminescence à 77° K et en solution 76
Bibliographie 81
CHAPITRE V : LES ANTHRAQUINONES 1-4 83
I - Géométrie des AQ 1-4 83
II - Vibrations I.R. et RAMAN 84

III - Absorption électronique 84
A/ Travaux antérieurs 84
B/ Nos résultats expérimentaux 84
IV - Luminescence des AQ 1-4 91
Bibliographie 95

CHAPITRE VI : LES NAPHTACENEQUINONES (TQ 1-4) 97

I - Géométrie 97
II - Absorption en solution et à 298 ° K 97
III - Etude de l'émission des TQ 1-4 105
Bibliographie 110

CHAPITRE VII : LES ANTHRAQUINONES 9-10 111

I - Géométrie des AQ 9-10 111
II - Fréquences des oscillations I.R. et RAMAN 112
III - Absorption 112
A/ Travaux antérieurs 112
B/ Absorption en solution à 298° K 114
IV - Luminescence des AQ 9-10 120
A/ Travaux antérieurs 120
1 - Vapeur
2 - Solution
B/ Photoluminescence à 77° K 121
1 - L'AQ 9-10 et ses composés β méthylés 121
2 - Les composés α substitués 128
Bibliographie 129

CHAPITRE VIII : LES NAPHTOQUINONES 1-2 131

I - Structure des NQ 1-2 131
II - Fréquences I.R. des NQ 1-2 131
III - Absorption des NQ 1-2 en solution à 298 ° K 132
IV - Luminescence des NQ 1-2 à 77° K 138
Bibliographie 142

RESUME ET CONCLUSION 143

CHAPITRE I

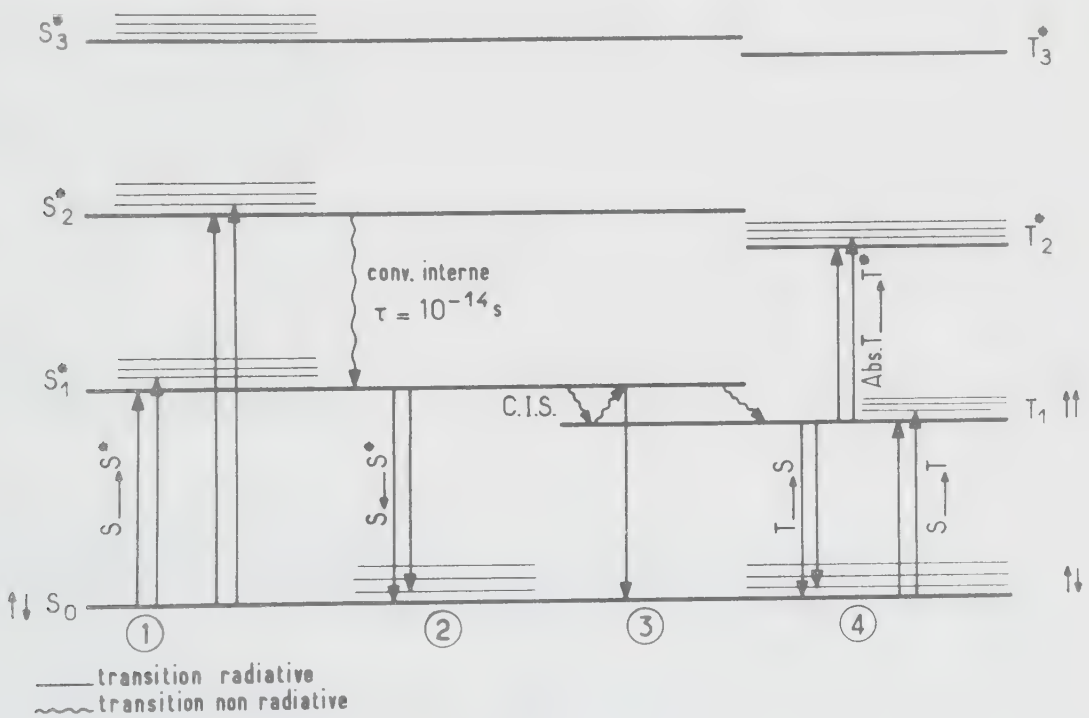
GENERALITES

I - GENERALITES SUR LA PHOTOLUMINESCENCE

A/ Schéma énergétique de JABLONSKI, relatif aux différentes transitions électroniques (Fig. I, 1).

A la température ordinaire, les molécules se trouvent dans l'état électronique de basse énergie, ou état fondamental S_o. Après absorption de radiations incidentes de fréquences convenables, elles sont portées dans des niveaux électroniques excités singulet S_i ou triplet T_i : les absorptions $S_i \leftarrow S_o$, $T_1 \leftarrow S_o$ ou $T_i \leftarrow T_1$ sont des moyens expérimentaux pour avoir des données des niveaux S et T excités (position, fréquences, nature).

Le retour vers l'état normal s'accompagne de l'émission de radiations : on désigne par fluorescence la transition $S^* \rightarrow S$, et par phosphorescence la transition $T \rightarrow S$.



(1) Absorption - (2) Fluorescence quelle que soit la température ; durée de vie $\tau = 10^{-3}$ sec.- (3) Fluorescence de longue durée à température ordinaire ; $\tau \simeq 10^{-3}$ sec. - (4) Phosphorescence quelque soit la température ; $\tau = 10^{-6}$ à quelques secondes.

Fig. I, 1 : Schéma de JABLONSKI

Comme cette dernière émission ne s'observe pratiquement qu'à basse température, et qu'alors sa durée de vie est relativement longue devant celle de l'émission $S^* \rightarrow S$, on peut facilement distinguer ces deux émissions par l'emploi d'un phosphoroscope type Becquerel.

Comme la transition $T \rightarrow S$ est interdite (changement de multiplicité), ce n'est que par conversion intersystème $S^* \rightsquigarrow T$ qu'on peut peupler directement le niveau T par absorption.

L'hypothèse d'un tel état métastable de longue durée de vie et d'énergie inférieure à S^* avait déjà permis à PERRIN (1) et à JABLONSKI (2) de rendre compte de la phosphorescence des colorants. Mais depuis LEWIS (3) (4), puis Mc CLURE (5), EVANS et PORTER (6) ont prouvé la réalité de cet état, et en ont précisé la nature en étudiant l'absorption $T \leftarrow S$ d'autres molécules que les colorants.

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont permis à LEWIS et KASHA (7) d'identifier cet état métastable avec l'état triplet de plus basse énergie. Cette hypothèse fut confirmée à partir de 1958 par des mesures de résonance paramagnétique électronique (8) (9).

On peut, en accumulant les molécules dans l'état triplet le plus bas, étudier les spectres d'absorption correspondant aux transitions $T_1 \leftarrow T$, $T_2 \leftarrow T$... (10).

Nous reportons sur le schéma de JABLONSKI (11) et de LEWIS (3) les différentes transitions possibles, l'ordre de grandeur de leur durée de vie, ainsi que les conditions expérimentales pour les obtenir et les étudier. Pour une plus ample description des phénomènes de photoluminescence, on pourra se reporter à l'ouvrage de BIRKS (12).

B/ Techniques générales et améliorations apportées à l'étude des transitions électroniques des molécules en solution.

1 - Effet de la température : comme dans tous les cas on opère sur des solutions étendues, on augmente la finesse et l'intensité des bandes d'absorption et d'émission en opérant à basse température (celle de l'azote liquide pour ce qui concerne nos travaux).

2 - Effet du solvant : en ce qui concerne les spectres d'émission et d'absorption, SHPOLSKII (28) (29) a montré qu'on augmente considérablement par rapport aux solvants vitreux la finesse des bandes en utilisant des solvants cristallisés judicieusement choisis (correspondance entre les dimensions du solvant et du soluté).

3 - Effet de la concentration : quand on étudie la variation de l'intensité de l'émission d'une solution en fonction de la concentration et qu'on observe en sens inverse un faisceau excitateur, on constate que si l'épaisseur est suffisante pour que toute l'énergie excitatrice soit absorbée, l'intensité passe par un maximum pour une concentration donnée appelée concentration optimale. Dans notre étude, par suite de la faible solubilité de nos produits dans la plupart des solvants utilisés, on sera au-dessous de cette concentration optimale.

4 - Le moyen de refroidissement (rapide ou lent) peut dans certains cas apporter une amélioration supplémentaire à l'intensité et à la finesse de nos spectres (13) (27) : ce sera par exemple le cas de l'Anthraquinone 3-10 (14).

II - ETUDE DES DIFFERENTES TRANSITIONS ELECTRONIQUES.

Les dérivés quinoniques dont il sera question dans ce mémoire, mettent en jeu des transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$.

En effet, le doublet libre de l'atome d'oxygène est à l'origine de transitions $n-\pi^*$ dont les bandes viennent s'ajouter à celles des transitions $\pi-\pi^*$ qui font au contraire intervenir uniquement les électrons π délocalisés sur le squelette du noyau (Fig. I, 2).

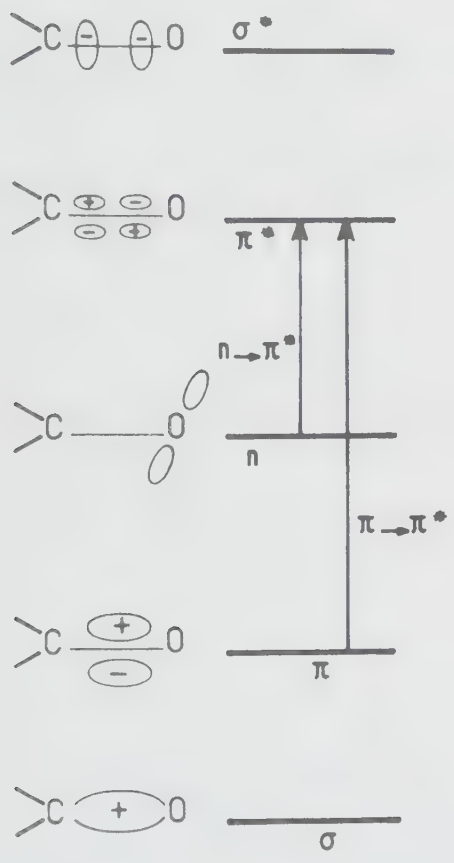


Fig. I, 2
Orbitales moléculaires du groupement c = o

Les transitions $n-\pi^*$ ont été observées également avec d'autres molécules comme par exemple les cétones (15) (16) (17), les nitriles (18) (29) et les dérivés hétérocycliques.

L'étude de cette transition a toujours suscité un très grand intérêt pour les molécules quinoniques, soit du point de vue expérimental (plusieurs auteurs cités ici), soit du point de vue théorique (20) (21) (22).

Rappel de quelques propriétés de ces transitions électroniques :

1 - Les électrons du doublet libre sont moins fortement liés que les électrons π, donc l'énergie qu'il faut prévoir pour leur transition est faible, et les bandes correspondant aux transitions $n-\pi^*$ sont en général plus rouges que celles dues aux transitions $\pi-\pi^*$.

2 - A cause du faible recouvrement des orbitales moléculaires n et π, l'intensité des bandes (n, π^*) est beaucoup plus faible que celles des bandes (π, π^*).

3 - Les bandes d'absorption (n, π^*) subissent un déplacement vers les courtes longueurs d'onde (effet hypsochrome) lorsqu'on augmente la polarité du solvant, tandis que les bandes (π, π^*) ne subissent qu'un léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome) (21) (23) (24) (25).

4 - L'effet du substituant est différent suivant qu'il s'agit d'une transition $n-\pi^*$ ou $\pi-\pi^*$. En général, un substituant donneur d'électrons ou électrophobe (méthylés par exemple), provoque un effet hypsochrome sur les bandes (n, π^*) et bathochrome sur les bandes (π, π^*).

Par contre, les substituants accepteurs d'électrons, ou électrophiles (les halogènes par exemple), provoquent en général des déplacements en sens inverse (26).

5 - L'étude de la structure vibrationnelle des bandes d'absorption et d'émission peut aussi donner des indications sur la nature des transitions.

6 - La mesure de la durée de vie peut dans certains cas apporter une contribution pour différencier les transitions.

Nous avons utilisé tous ces critères pour distinguer les transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ des spectres d'absorption et d'émission de nos quinones ; nous avons été amené à étudier le comportement des bandes de ces spectres d'absorption sous l'effet d'un changement de polarité des solvants et sous l'effet de différents substituants, et nous avons procédé à l'étude vibrationnelle des spectres d'émission ainsi qu'à la mesure de l'ordre de grandeur de la durée de vie de quelques unes de ces émissions.

B I B L I O G R A P H I E

I - GENERALITES SUR LA PHOTOLUMINESCENCE

(1) F. PERRIN ; Thèse Paris 1929
(2) A. JABLONSKI ; Zeits Phys. 94, 38, 1938
(3) G.N. LEWIS, M. KASHA ; J. Am. Chem. Soc. 66, 2100, 1944
(4) G.N. LEWIS, M. KASHA ; J. Am. Chem. Soc. 67, 944, 1945
(5) D.S. Mc CLURE ; J. Chem. Phys. 670, 1951
(6) G. PORTER, M. W. WINDSOR ; Discuss. Faraday Soc. 17, 178, 1954
(7) G.N. LEWIS, M. KASHA ; J. Chem. Phys. 17, 804, 1949
(8) C.A. HUTCHINSON, B.W. MANGUM ; J. Chem. Phys. 29, 952, 1958
(9) J.H. VAN DER WAALS, M.S. DE GROOT ; Mol. Phys. 2, 333, 1959
(10) G. NOUCHI ; Thèse Bordeaux 1966
(11) A. JABLONSKI ; Nature, 131, 839, 1933
(12) J.B. BIRKS ; Photophysics of aromatic molecules 1970
(13) E.W. SHPOLSKI ; Optica et Spectroscopia 4, 620, 1958
(14) A. KUBOYAMA ; Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3373, 1970
(15) J.C. BRAND ; Trans. Faraday Soc. 50, 431, 1954
(16) J.W. SIDMAN ; J. Am. Chem. Soc. 78, 1527, 1956
(17) H.L. Mc MURRY ; J. Chem. Phys. 9, 231, 1941
(18) RUSH, SPONER ; J. Chem. Phys. 20, 1847, 1952
(19) P. LOUSTAUNEAU ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1965
(20) R.S. MULLIKEN ; J. Chem. Phys. 3, 564, 1935
(21) H.L. Mc MURRY ; J. Chem. Phys. 9, 241, 1941
(22) M. KASHA ; Discuss. Faraday Society 9, 14, 1950
(23) H. BABA ; J. Chem. Soc. Japan 72, 341, 1951
(24) A. KUBOYAMA ; J. Chem. Soc. Japan 77, 1062, 1955
(25) H. Mc CONNELL ; J. Chem. Phys. 20, 700, 1952
(26) L.E. ORGEL ; J. Chem. Soc. 121, 1955
(27) R.N. NURMUKHAMETOV, D.N. SHIGORIN ; Zh. Fiz. Khim. S.S.S.R, 35, 72, 1961
(28) E.W. SHOPLSKII; Sov. Phys. Usp. 3, 372, 1960
(29) E.W. SHOPLSKII; Sov. Phys. Usp. 5, 522, 1962

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour le but que nous nous proposons, à savoir l'étude de la position et de la nature des niveaux S^* et T de plus basse énergie ainsi que la durée de vie des émissions de nos quinones, nous allons décrire succintement les opérations expérimentales dans l'ordre de leur utilisation.

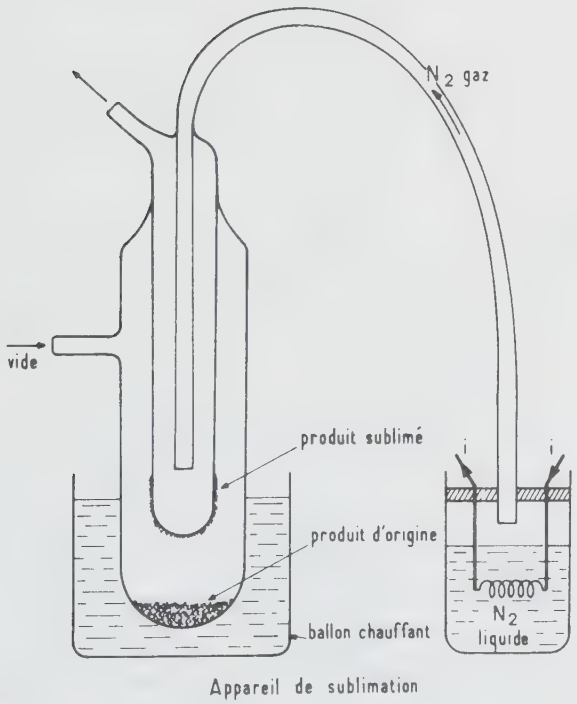
I - COMPOSES UTILISES

A/ Les quinones :

1 - Origine :

Il s'agit uniquement des quinones aromatiques et de leurs dérivés substitués, méthylés, chlorés et bromés. Nous rapportons dans le tableau II, 1, l'origine des quinones, quelques constantes physiques caractéristiques ainsi que les produits de purification de ces quinones.

La plupart de ces composés dont certains sont étudiés ici pour la première fois, ont été choisis pour permettre une comparaison par la méthode spectroscopique des différentes quinones non substituées entre elles, l'examen de l'effet d'une ou plusieurs substitutions sur une même quinone, ainsi que l'exploitation des renseignements complémentaires que ces substitutions peuvent dans certains cas apporter pour l'étude complète de la quinone "mère".



Appareil de sublimation

Fig. II, 1

2 - Purification :

Comme dans tous les phénomènes de luminescence, les impuretés jouent un rôle capital ; nous avons cherché à purifier nos quinones par des procédés physiques. C'est la sublimation sous vide qui nous a conduit aux meilleurs résultat et cette méthode simple et efficace a été utilisée pour tous les produits. Sur la figure II, 1, nous donnons le schéma de l'appareillage utilisé et nous rappelons qu'on donne dans le tableau II, 1, le produit de la sublimation des quinones.

B/ Les solvants :

Pour l'absorption, nous utilisons des solvants à polarité croissante

TABLEAU II,1

COMPOSÉS	Origine	Masse molaire en g.	Point de fusion °C	Résultat de sublimation sous vide
PARABENZOQUINONE	Fluka	108,1	115	Jaune (sublimation aisée, impureté vert foncé)
2-METHYL PARABENZOQUINONE	Fluka	122,12	67	Jaune (sublimation aisée)
2,5-DIMETHYL PARABENZOQUINONE	Eastman K.	136,15	125	Jaune foncé (sublimation aisée)
2,6-DIMETHYL PARABENZOQUINONE	Aldrich	136,15	72	Jaune foncé (produit d'origine)
TETRAMETHYL PARABENZOQUINONE	Fluka	164,21	112	Jaune foncé (sublimation aisée, impureté grisâtre)
2,3-DICHLORO PARABENZOQUINONE	*PAU* ①	176,99	100	Jaune pâle
2,5-DICHLORO PARABENZOQUINONE	Eastman K.	176,99	161	Jaune (sublimation aisée)
2,6 DICHLORO PARABENZOQUINONE	Eastman K.	176,99	120	Jaune (sublimation aisée)
TETRACHLORO PARABENZOQUINONE	Fluka	245,88	290	Jaune orangé (sublimation aisée)
2,5-DI BROMO PARABENZOQUINONE	*PAU*	264,82		Jaune orangé (sublimation aisée, impureté noirâtre)
TETRABROMO PARABENZOQUINONE	*PAU*	423,64		Jaune orangé (sublimation aisée, impureté grisâtre)
NAPHTOQUINONE 1,4	Fluka	158,16	128	Jaune paille (sublimation aisée)
2-METHYL NAPHTOQUINONE 1,4	Fluka	172,19	104°6	Jaune clair (sublimation aisée, impureté brunâtre)
2,3-DIMETHYL NAPHTOQUINONE 1,4	*BORDEAUX* ③	186,21	127	Jaune paille (sublimation aisée)
2-CHLORO NAPHTOQUINONE 1,4	*BORDEAUX*	192,6	117	Jaune (sublimation aisée)
2,3-DICHLORO NAPHTOQUINONE 1,4	Fluka	227	192	Jaune foncé (difficile à sublimer)
2-BROMO NAPHTOQUINONE 1,4	*BORDEAUX*	237	130	Jaune paille (difficile à sublimer)
ANTHRAQUINONE 1,4	*RABAT* ②	208		Jaune or (produit d'origine)
2-METHYL ANTHRAQUINONE 1,4	*RABAT*	222		Rouge brique
2-CHLORO ANTHRAQUINONE 1,4	*RABAT*	244		Jaune foncé
2-BROMO ANTHRAQUINONE 1,4	*BORDEAUX*	287		Jaune foncé
2,3-DIBROMO ANTHRAQUINONE 1,4	*BORDEAUX*	367	280	Orangé (sublimé)
NAPHTACENEQUINONE 1,4	*RABAT* ④	258		Rouge (produit d'origine)
2-METHYL NAPHTACENEQUINONE 1,4	*RABAT*	272		Orangé
2-CHLORO NAPHTACENEQUINONE 1,4	*RABAT*	292,45		Rouge foncé
2-BROMO NAPHTACENEQUINONE 1,4	*RABAT*	336,91		Rouge brique
ANTHRAQUINONE 9-10	Fluka	208	286	Jaune (sublimation aisée)
2-METHYL-ANTHRAQUINONE 9-10	Fluka	222	182	Jaune pâle
2,3-DIMETHYL ANTHRAQUINONE 9-10	Fluka	236	208	Jaune orangé
1-CHLORO ANTHRAQUINONE 9-10	Fluka	242	162	Jaune
2-CHLORO ANTHRAQUINONE 9-10	Fluka	242,65	212	Jaune très pâle
1,5-DICHLORO ANTHRAQUINONE 9-10	Fluka	277	252	Jaune
1,8-DICHLORO ANTHRAQUINONE 9-10	Fluka	277	202	Jaune
NAPHTOQUINONE 1-2	Fluka	158,16	126	Rouge brique (sublimé, impureté brunâtre)
3-METHYL NAPHTOQUINONE 1-2	*BORDEAUX*	172	116	Rouge brique
3-CHLORO NAPHTOQUINONE 1-2	*BORDEAUX*	192,6	172	Rougeâtre
3-BROMO NAPHTOQUINONE 1-2	*BORDEAUX*	237	179	Rouge brique

① J. DESCHAMPS - Faculté des Sciences de PAU - Méthode de préparation (III,7)

② ④ A.COHEN - Faculté des Sciences de RABAT - Méthode de préparation (III,7)(V,11)(VIII,1,2)

③ Laboratoire de Cristallographie - Méthode de préparation (VIII,1,2)

(hexane, heptane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone, chloroforme, eau) pour mettre en évidence les bandes (n,π^*) et (π,π^*) en prenant soin d'éviter l'introduction de paramètres supplémentaires (action de la lumière, liaison hydrogène, vieillissement de la solution (1) (Fig. II, 2 ; II, 3 ...).

En émission par contre, nous essayons autant que possible d'éliminer l'influence du solvant en travaillant sur des solutions fraîchement préparées, suffisamment étendues et comportant un solvant inerte (2). Si la plupart des solvants vitreux ont été au préalable distillés, les solvants cristallisés portant l'indication "pour spectroscopie U. V." n'ont subi aucune purification ultérieure ; mais nous nous assurons toujours de leur "propreté optique".

II - ETUDE EXPERIMENTALE DES SPECTRES D'ABSORPTION DES QUINONES EN SOLUTION A TEMPERATURE ORDINAIRE.

L'appareil utilisé de type commercial (spectromètre enregistreur Perkin Elmer) donne directement la densité pour les différentes longueurs d'onde. A partir de la loi de BEER-LAMBERT :

$$d = \varepsilon c\, l$$

où d représente la densité optique, ε le coefficient d'extinction molaire, c la concentration de la solution en moles par litre, l la longueur de la cellule en cm ; nous avons tracé la courbe log ε en fonction de la longueur d'onde, le coefficient ε étant supposé déterminé avec une incertitude de 20 %.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EMISSION DES SOLUTIONS QUINONIQUES A TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE (77° K)

L'ensemble des émissions aussi pures que possible , est obtenu par excitation monochromatique choisie d'après le spectre d'absorption. On opère avec différents solvants vitreux et cristallisés, et sous différentes concentrations ; on étudie la solution correspondante au phosphoroscope dans les mêmes conditions d'excitation. On obtient alors les spectres débarrassés de lumière parasite ainsi qu'une indication sur la durée de vie de cette émission. De plus, l'emploi du phosphoroscope permet d'utiliser un spectre plus étendu et plus intense des radiations de la lampe excitatrice, en ayant pris soin d'éliminer par un filtre convenable (verre ordinaire ou filtre 2B Kodak) les radiations ultra-violettes qui provoqueraient une décomposition photochimique de nos quinones.

A/ Montage de fluorescence (Fig. II, 4)

Notre montage de fluorescence comporte un monochromateur à optique de quartz (type Desvignes) très lumineux ; nous l'avons équipé d'une lampe SP 500 à vapeur de mercure ; le cryostat très simple, est constitué par une tige d'aluminium évidée à sa partie supérieure et plongeant dans un Dewar rempli d'azote liquide.

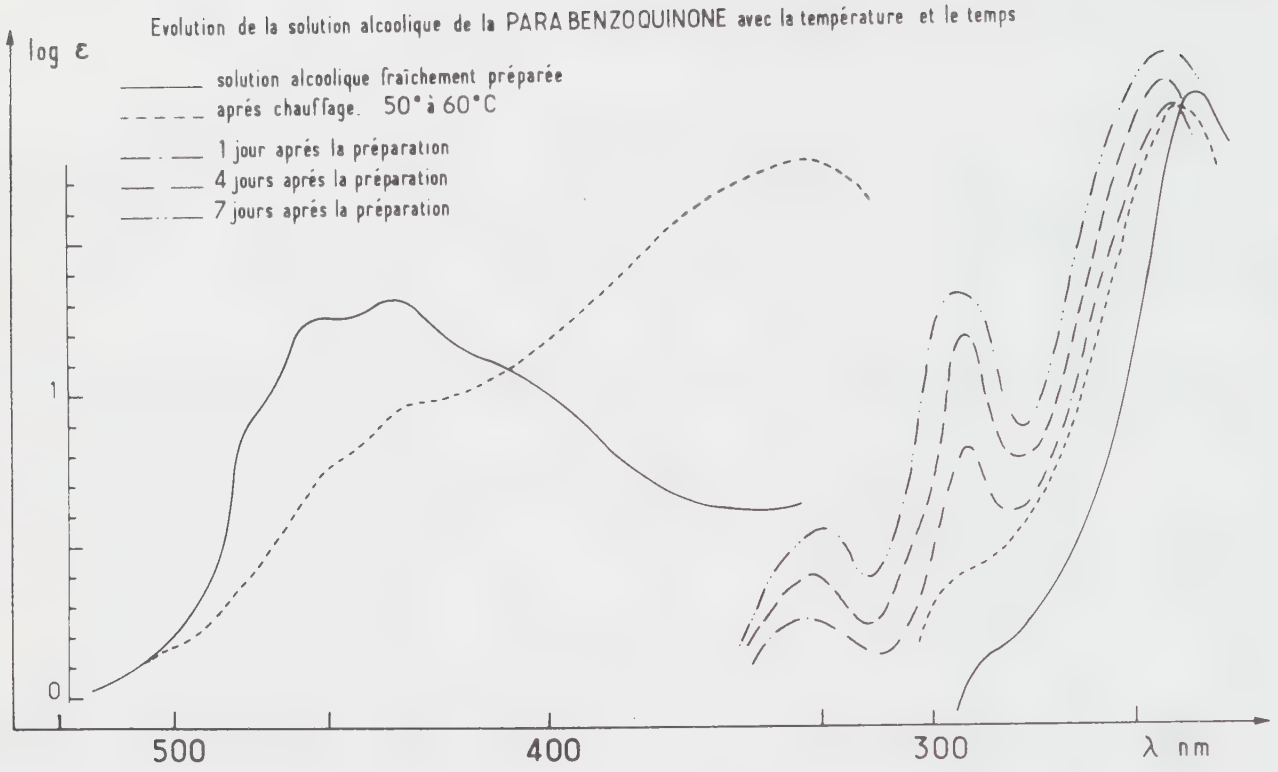


Fig. II, 2

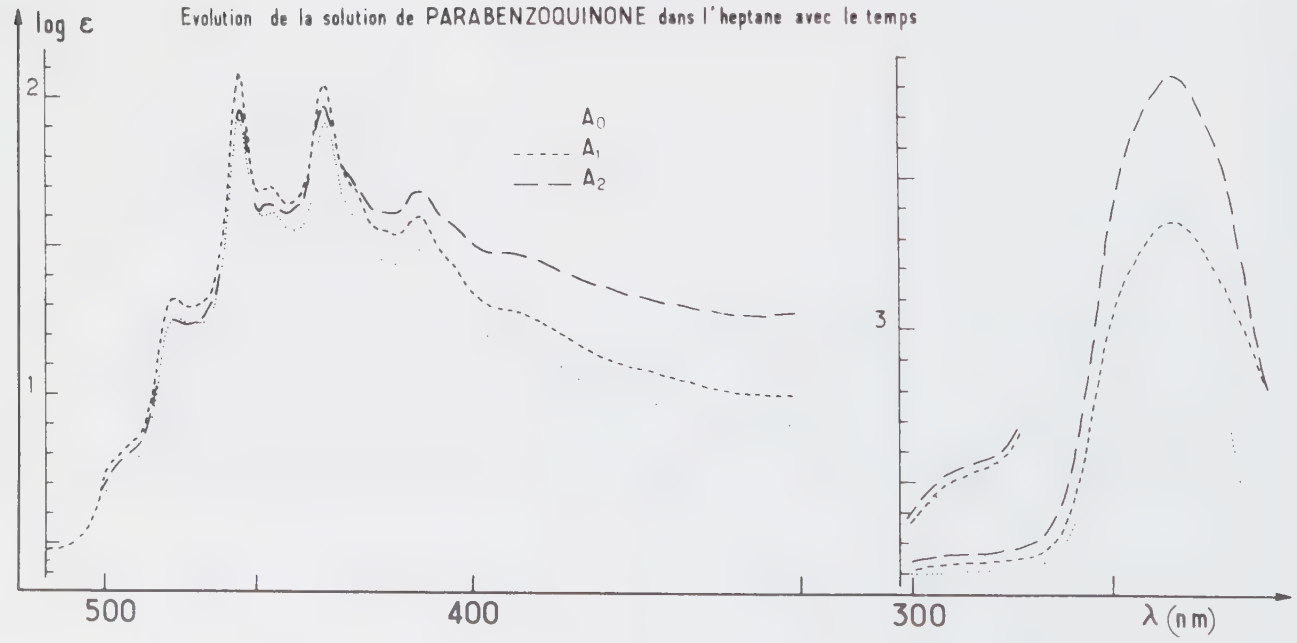


Fig. II, 3

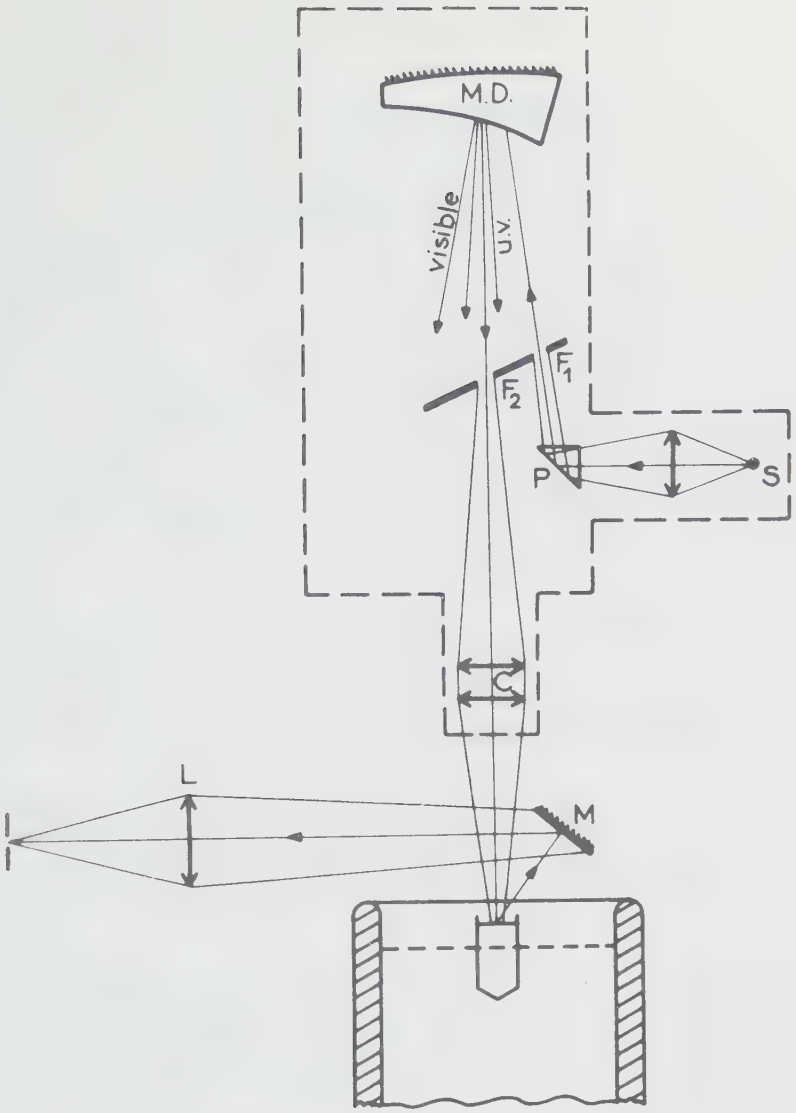


Fig.II, 4

B/ Montage d'un phosphoroscope (Fig. II, 5)

La source excitatrice est une lampe à vapeur de mercure SP 500 à optique de quartz, modulée à 100 éclairs par seconde. Le disque est entraîné par un moteur synchrone tournant à 1500 tours minute ; on obtient quatre éclairs à chaque tour de disque.

La description détaillée se trouve dans la thèse de 3ème cycle de Y. MEYER (3). Nous rapportons sur la Fig II, 5, le schéma de principe qui a été publié et commenté au Journal de Physique (4).

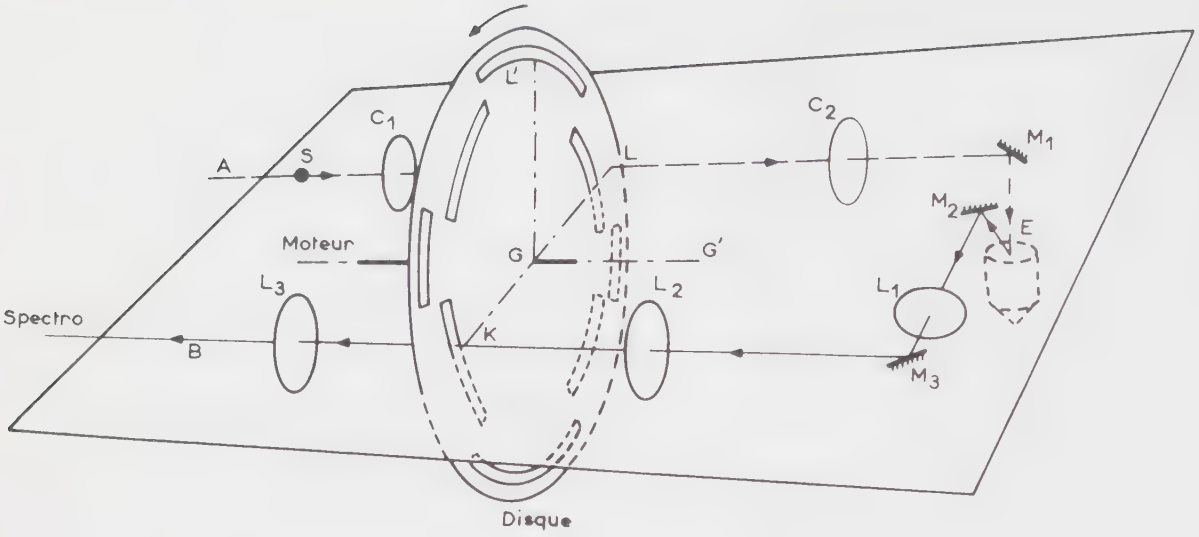


Fig. II, 5 : Phosphoroscope

C/ Les spectrographes utilisés sont des appareils à optique de quartz ou d'uviol dont l'objectif est ouvert à f/4, 5. La dispersion est de l'ordre de 600 cm^{-1} par mm dans la région de 320 nm avec le quartz, et de 350cm^{-1} par mm dans la région de 410 nm avec l'uviol. Nous avons utilisé aussi les spectrographes à optique de verre ouvert à f/6, moins lumineux que les spectrographes précédents, mais beaucoup plus dispersifs.

IV - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DUREE DE VIE DES EMISSIONS DE QUINONE

Nous mesurons la durée de vie de l'émission à partir des solutions qui nous ont fourni les spectres les plus intenses et les mieux résolus ; pour cela, nous avons utilisé un montage existant au laboratoire qui comporte un phosphoroscope de type Becquerel, dont le disque peut tourner à des vitesses variables et connues comprises entre 6 et 6000 tours/minute.

La descritpion détaillée et le mode d'emploi ont fait l'objet d'une publication au Journal de Physique (5) et dans la thèse de Y. ROUSSET (6).

On en rapporteici le schéma du montage optique (Fig. II, 6).

Le spectrographe utilisé sur ce montage est de très grande luminosité, équipé d'un objectif catadioptrique, ouvert à f/0,65 et très peu dispersif (3000 cm^{-1} par mm). Sa description a fait l'objet d'une publication à la revue d'optique (7) et les améliorations qui lui ont été apportées ont été également publiées (8).

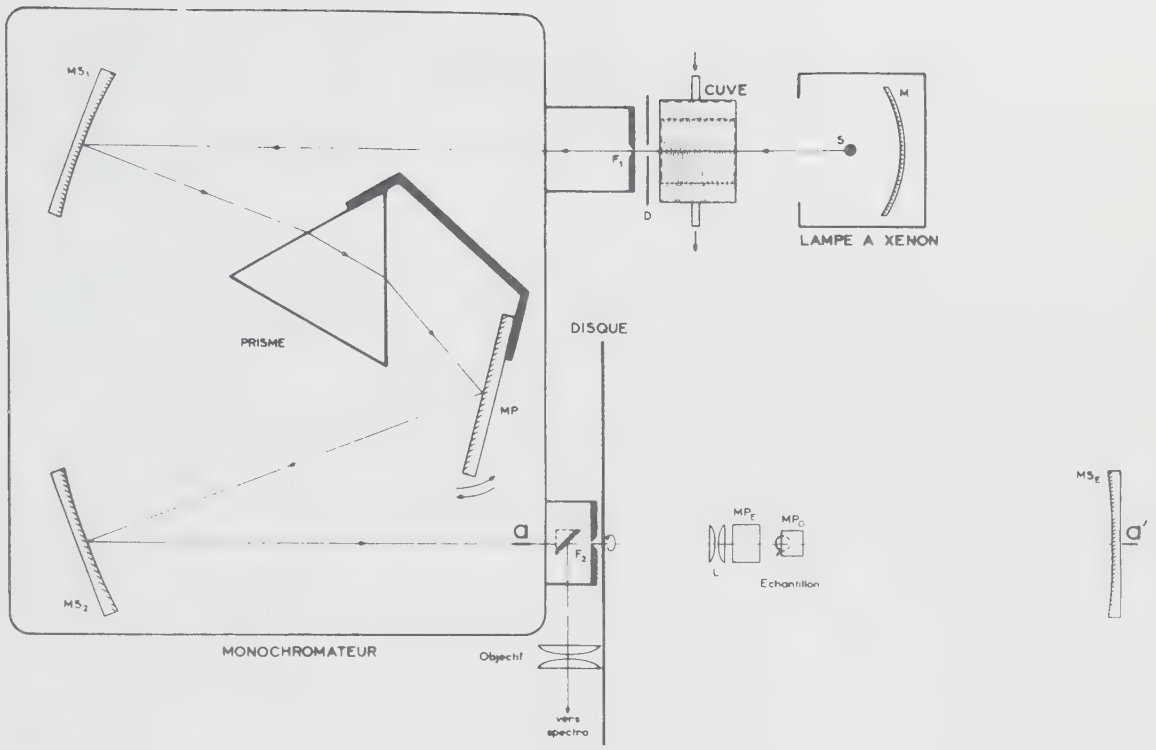


Fig. II, 6

V - ETUDE DES SPECTRES : EMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES, ENREGISTREMENT

Suivant la région spectrale, nous avons utilisé les émulsions photographiques suivantes de type Kodak :

Les Tri-X sensibles dans la région 300 - 550 nm

Les 103 AF ou les 2475 HS, plus sensibles dans le rouge, que les précédentes.

La position des niveaux énergétiques pour le calcul et l'attribution des fréquences se fait directement au comparateur.

Les spectres obtenus sont enregistrés au microdensitomètre "Joyce" où grâce à l'emploi d'un coin compensateur, on obtient directement les densités photographiques donnant une idée des intensités relatives des bandes spectrales.

B I B L I O G R A P H I E

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

(1) E.A. BRAUDE ; J. Chem. Soc. 490, 1945
(2) C.W. LAWSON, H. HIRAYAWA, S. LIPSKY ; J. Chem. Phys. 51, 1590, 1969
(3) Y. MEYER ; Thèse de 3ème Cycle Bordeaux 1961
(4) R. LOCHET, A. ROUSSET ; Journal de Physique 25, 1025, 1960
(5) Y. ROUSSET, F. DUPUY, R. LOCHET ; Revue de Physique Appliquée 3, 250, 1968
(6) Y. ROUSSET ; Thèse Bordeaux 1969
(7) R. LOCHET, J. CLASTRE ; Revue d'Optique 29, 273, 1950
(8) R. LOCHET, Y. ROUSSET ; J. de Physique 286, 1963

CHAPITRE III

LES PARABENZOQUINONES

1ERE PARTIE : LA PARABENZOQUINONE NON SUBSTITUEE (PBQ)

I - GEOMETRIE DE LA MOLECULE

L'étude de la diffraction des Rayons X (1) ... (5) montre que la PBQ cristallise dans le système monoclinique avec deux molécules par site, que la molécule est plane et qu'elle coïncide sensiblement avec le plan cristallographique (20$\bar{1}$) (Fig. III, 1). D'après leurs longueurs, les liaisons qui relient chacun des atomes de la molécule avec ses voisins ont nettement le caractère de simple ou de double liaison pures : ainsi la valeur 1,32 A° (Fig. III, 2) pour la distance C_2C_3 met en évidence la localisation de la double liaison des paraquinones vraies. Ce résultat est en accord avec les données I.R. (existence d'une fréquence de valeur bien déterminée pour la liaison C = C à 1656 cm^{-1}) et avec le diagramme molaire où l'on relève un important indice de liaison I = 0,946 (17) et une faible énergie de résonance (6) (7).

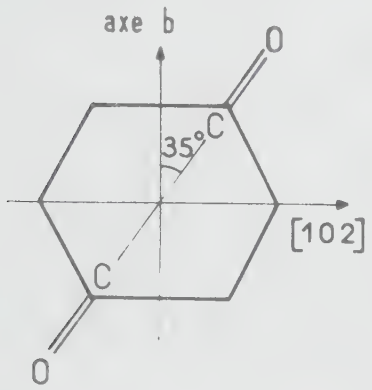


Fig. III, 1

L'étude aux Rayons X des cristaux de la PBQ montre aussi que cette molécule appartient au groupe de symétrie D_{2h} : on supposera qu'elle garde cette symétrie en solution et dans les différents états électroniques, fondamental et excités.

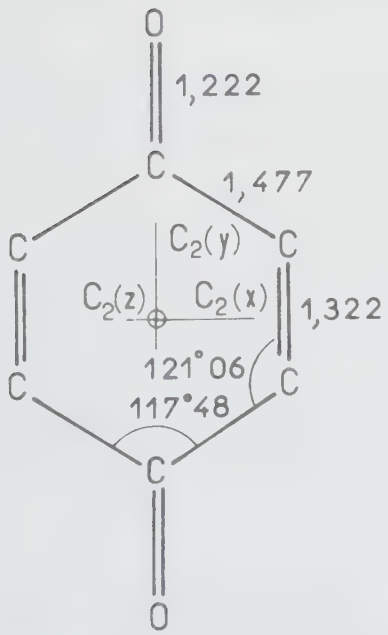


Fig. III, 2

Dans le tableau III, 1 nous reportons les types de symétrie que l'on peut prévoir pour les orbitales et les vibrations moléculaires. Pour les représentations de type B, l'attribution des indices 1, 2 et 3 qui dépend du choix des axes x, y, z de la molécule varie selon les auteurs. Nous indiquons sur la Fig. III,2 l'orientation des axes x, y, z que nous avons adoptée.

II - FREQUENCES DES OSCILLATIONS FONDAMENTALES (RAMAN et I.R.)

L'interprétation vibrationnelle des spectres d'absorption et d'émission fait souvent appel aux résultats déjà obtenus à partir de l'effet RAMAN (8) (9) (18) et de l'absorption I.R. (11) ... (17) (27) Dans le tableau III, 2 nous reportons les fréquences des vibrations fondamentales, le type de symétrie du mouvement correspondant et les fréquences des fortes bandes I.R. du benzène.

Tableau III, 1 : Groupe de Symétrie D_{2h}

Type	E	i	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	+	+	+	+	+	+	+	+	
A_u	+	-	+	+	+	-	-	-	
B_{1g}	+	+	-	-	+	+	-	-	R_z
B_{1u}	+	-	-	-	+	-	+	+	T_z
B_{2g}	+	+	-	+	-	-	+	-	R_y
B_{2u}	+	-	-	+	-	+	-	+	T_y
B_{3g}	+	+	+	-	-	-	-	+	R_x
B_{3u}	+	-	+	-	-	+	+	-	T_x

III - ETUDE DE L'ABSORPTION ELECTRONIQUE DE LA PBQ

A/ Travaux antérieurs

On trouve de très nombreuses mesures d'absorption de la PBQ à l'état de vapeur, en solution ou à l'état cristallisé. Leur interprétation théorique a été également très poussée. Nous rappelons ces résultats antérieurs à nos travaux afin d'en faciliter l'étude critique et la confrontation avec nos propres résultats (Tableau III, 3) et (Fig. III, 5).

1 - Cas de la vapeur : PURVIS (22) a le premier observé le spectre de la PBQ et en a donné les fréquences des maxima relatifs aux trois domaines d'absorption nettement séparés dans le cas de la PBQ.

LIGHT (23) et SESHAN (24) ont limité leurs études à une région bien déterminée du spectre, respectivement dans le visible et l'U.V. L'analyse vibrationnelle leur a permis de mettre en évidence une relation de type "hydrogénoïde" pour ces différentes bandes.

Après une étude exhaustive de l'absorption à l'état de vapeur, SINGH (25) (26) a proposé une analyse vibrationnelle approfondie.

ANNO et SADO ont procédé à l'analyse vibrationnelle des spectres au voisinage de 18 000, 22 200 (29) et 35 000 cm^{-1} (32). Ils ont complété cette étude expérimentale par une étude théorique systématique de ces spectres (27) (28) (30) (31) qui les a conduit à expliquer l'absorption à 22 200 cm^{-1} par deux systèmes de bandes $n\pi^*$ relatives aux deux groupements C = O, et liés aux deux transitions $A_u(n\pi^*)$, $B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow A_g$ qu'ils n'ont pu séparer expérimentalement.

L'absorption ultra-violette s'explique par la superposition de trois systèmes de bandes dont la plus intense correspond à la transition $B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ interdite par les régles de symétrie, mais rendue permise par interaction vibronique de type b_{3u} avec la transition permise $^1B_{2u} \leftarrow A_g$.

Tableau III,2 FREQUENCES I. R. ET RAMAN DE LA PARABENZOQUINONE

1/ Mouvements de torsion (ν) et de déformation (β) dans le plan

Modes	Raman (18)	I.R. Exp. (11)(12)(16)	I.R. Théoriques (19)	(17)	Attributions	I.R. Benzène
6 Ag	3062(T.F)	3062	3064	3063	ν C - H	
	1686	1684	1665	1708	ν c = c	
totalement	1667*	1668	1621	1663	ν c = o	
symétriques	1147(T.F)	1147	1147	1125	β C - H	
	770	770	770	772	ν c - c**	660
	443	443	443	445	déf. cycle	
5 B_{1g}	3044 (m)	3062	3045	3062	ν C - H	
	1392	1392	1582	1400	ν c - c	
	1211 (m)	1211	1306	1226	β C - H	
	600	600	684	604	déf. cycle	
	476	476	497	517	β c = o	
5 B_{2u}		3064	3072	3061	ν C - H	
		1668	1668	1657	ν c = o	1599
		1359	1446	1359	β C - H	
		944	1070	949	cycle	
		729	777	708	cycle	
5 B_{3u}		3064	3083	3060	ν C - H	
		1594	1592	1598	ν c = c	1599
		1304	1342	1310	ν c - c	
		1070	1155	1070	β C - H	
		408	408	402	β c = o	

2/ Mouvements (γ) en dehors du plan

2 A_u			962	771	γ C - H	
			403	574	cycle	
3 B_{1u}		882	871	882	γ C - H	
		506	533	505	γ c = o	
		108	98	108	cycle	
1 B_{2g}	745	745	839	744	γ C - H	
3 B_{3g}	998	998	959	998	cycle	
	794	798	790	798	γ C - H	
	241	241	243	240	γ c = o	

* varie avec l'état physique (7) (20) (21)
1650 dédoublée en solution en 1657-1669 et 1680 en solide

** Ring breathing

En rapprochant les spectres d'absorption dans le domaine visible de la parabenzoquinone à l'état de vapeur et cristallisée, HOLLAS (33) (34) a montré que le système de bandes de très faible intensité en 18 680 cm^{-1} déjà prévu par ANNO et SADO était dû à une transition $^3A_u(n\pi^*) \leftarrow A_g$, fixant ainsi la valeur de l'énergie du niveau triplet le plus bas. Le deuxième système visible à 20 030 cm^{-1} correspond à la transition $B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow A_g$; l'interdiction par symétrie de la transition électronique pure est levée par intéraction vibronique à partir de deux fréquences actives de type b_{1u}(140 cm^{-1}), a_u(946 cm^{-1}) et deux moins actives de type a_u(398 cm^{-1}) et b_{1u}(665 cm^{-1}). Les moments de transition sont respectivement parallèles à l'axe y et x de la molécule, en accord avec l'étude de la polarisation du spectre d'absorption de la PBQ cristallisée (35) (36).

TROMMSDORFF (37) (38) reprit l'étude des systèmes de bandes situées dans l'ultra-violet. S'il confirme certaines conclusions de ANNO et de SADO, par contre il critique une partie de celles de SINGH. Cet auteur obtint un spectre structuré pour le système de bandes au voisinage de 35 000 cm^{-1} correspondant à la transition $B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ interdite, mais rendue permise par une vibration de type b_{3u}, le moment de cette transition étant observé parallèlement à l'axe y de la molécule.

Quoique la transition $B_{2u} \leftarrow A_g$ correspondant au système au voisinage de 40 00 cm^{-1} soit permise, TROMMSDORFF obtint dans cette région un spectre diffus dont l'intensité relativement faible de la bande (0 -0) semble indiquer que la PBQ subit une modification de géométrie favorable à la très grande activité de la vibration 385 cm^{-1}.

2 - Cas du cristal

L'étude de la polarisation des bandes d'absorption permet de confirmer et de compléter les travaux sur la PBQ à l'état de vapeur. De plus, à basse température, l'absence de bandes chaudes simplifie les spectres.

FIXL et SCHAUNENSTREIN (39) (40) ont vérifié que dans la région visible à 23 000 cm^{-1}, le cristal de PBQ absorbe plus intensément la lumière polarisée le long de l'axe y que le long de l'axe x.

C'est suivant ces deux directions de polarisation que SIDMAN (36) a étudié le spectre d'absorption d'un cristal de parabenzoquinone à 20° K entre 15 000 et 35 000 cm^{-1}. Il a pu ainsi confirmer l'existence et la nature de l'état triplet le plus bas lié à la transition $^3A_u(n\pi^*) \leftarrow A_g$, identifier et analyser les deux systèmes singulets ($n\pi^*$) distincts à 20 206 et 21 003 cm^{-1} dus à la présence des 2C = O et correspondant aux transitions $A_u(n\pi^*)$, $B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow A_g$. Ces deux transitions polarisées le long de l'axe y de la molécule sont interdites par symétrie, mais rendues permises par la même intéraction vibronique.

En étudiant l'effet ZEEMAN sur les bandes composantes qui apparaissent au voisinage de 18 680 cm^{-1}, TROMMSDORFF (43) a identifié le spectre dû à la transition $T(n\pi^*) \leftarrow S$, confirmant que le moment de cette transition est parallèle à l'axe y de la molécule. Récemment (44) (45) en étudiant le spectre de la PBQ à 4,2° K en lumière polarisée parallèlement et perpendiculairement au plan de la molécule, il a pu obtenir deux spectres qu'il explique par

deux transitions dues à la présence des deux groupements carbonyles, les bandes (0 - 0) étant respectivement à 20 060 cm^{-1} et 20 315 cm^{-1} et ce dernier système de bandes est de très faible intensité.

KOYANAGI (46) (47) en opérant également sur le cristal à 4,2° K a pu montrer qu'en plus de la transition $^3A_u(n\pi^*) \leftarrow A_g$ à 18 940 cm^{-1}, il existait en 18 620 cm^{-1} une deuxième transition de très faible intensité correspondant à $^3B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow A_g$.

Or, comme un changement de polarité du solvant agit en sens opposé sur ces deux bandes, et que par conséquent la distance entre les deux niveaux correspondants varie avec les solvants (104), Mc CLURE (105) et KLUMP (104) attribuèrent la très faible bande à la transition $^3B_{2u}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$. Il paraît normal de placer dans cette région l'état triplet $^3B_{2u}(\pi\pi^*)$ si on considère que la distance entre états singulets $(\pi\pi^*)$ et triplets correspondants est en général très importante pour les composés carbonyles (10 fois la distance $S(n\pi^*) - T(n\pi^*)$.

Mais les remarques suggérées par les résultats relatifs à l'absorption et à l'émission du cristal à très basse température (46) (103) permettent de placer ce niveau triplet $\pi\pi^*$ juste au-dessus du premier niveau singulet $^1B_{2g}(n\pi^*)$ (Fig. III,5).

TROMMSDORFF (37) a également observé que le spectre correspondant à la transition $B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ est formé de bandes larges aussi bien à 77° K qu'à 20° K. L'analyse vibrationnelle conduit à un intervalle moyen de 500 cm^{-1} (443 cm^{-1} à l'état de vapeur).

Ainsi cette étude du spectre du monocristal à très basse température a permis de résoudre expérimentalement et en partie le problème de l'attribution des quatre niveaux électroniques dûs à la dégénérescence des niveaux singulet et triplet responsables des bandes d'absorption de $\lambda > 400$ nm.

3 - Cas de la solution

On connaît de nombreuses mesures d'absorption à 298° K de la PBQ à partir de différents solvants polaires (48) ... (51) (53) (57) ou non polaires tels que le tétrachlorure de carbone (54)(58), le benzène (53) (58) et les hydrocarbures saturés (49) (51) (52) (55) ... (60).

Ces mesures ont pour but soit d'obtenir une structure spectrale de la parabenzoquinone (51) (57) .... (60), soit de déterminer la nature $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$ des transitions envisagées (51 (53) (57), soit de justifier un calcul théorique (60).

Nous présenterons l'essentiel de ces travaux en discutant nos résultats expérimentaux.

4 - Les Théoriciens ont également utilisé les spectres d'absorption de la parabenzoquinone pour justifier leurs méthodes de calcul des énergies des différents niveaux électroniques (17) (27) (28) (57) (61) (62) (64) (66) (67) (68) (103), la symétrie (42) (65) et la nature ($n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$) des tran-

Tableau III, 3 LA PARABENZOQUINONE

Travaux antérieurs des absorptions en phase vapeur et cristal (fréquences observées en cm^{-1})

Vapeur

$^3A_u(n\pi^*) \leftarrow A_g$ (18 000 cm^{-1})	$A_u, B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow A_g$ (20 200 cm^{-1})			$B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ (35 000 cm^{-1})			$B_{2u}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ (40 000 cm^{-1})		Attributions	
ANNO - HOLLAS (29) (33)	SINGH (25)(26)	ANNO (29)	HOLLAS (33)	SINGH (25)(26)	SADO (32)	TROMMSDORFF (37) (38)	SINGH (25)(26)	TROMMSDORFF (37) (38)	RAMAN (8)(9)	
18 083	20 774	20 200		33 578	34 700	32 800	40 809	41 330		0 - 0
	22 030		20 030							
			140						cycle	108
			320	203					γ(C = O)	243
			398							
445		436	435	450	435	435	450	385	δ(cycle)	444
	538		665							
809	806	796			692				ν(C - C) ring breath.	794
			946						ν(C - H)	969
				1 137						
	1 112	1 109					1 122		δ(C - H)	1 147
		1 220			1 560		1 620		ν(C = C)	1 567
1 129				1 620					ν(C = O)	1688

Cristal SIDMAN (36, 41)

18 942	20 206	21 003		33 110			0 - 0
418	419	457		540			444
809		807					770
1 082	1 006						1 067
1 119		1 094					1 095

sitions (42) (63) (65). D'autres auteurs ont également cherché à interpréter les effets hypscchromes ou bathochromes des solvants (68) ou des substituants (65) sur ces niveaux.

B/ Absorption de la Parabenzoquinone en solution à 298° K

1 - But de ce travail

Nous avons repris l'étude de l'absorption de la parabenzoquinone pour obtenir une meilleure structure vibrationnelle. Nous avons varié les solvants car on sait qu'à partir de l'effet des solvants ou des substituants sur la fréquence et l'intensité relative des bandes, on peut remonter à la nature n, π^* ou π,π^* des transitions. Accessoirement, nous avons cherché à préciser la nature de la bande de très faible intensité au voisinage de 18 600 cm^{-1} (5370 A°).

Nous donnons sur les Fig. III, 3, 4 les enregistrements des spectres de la parabenzoquinone dans les différents solvants. Dans le tableau III, 4 nous reportons les longueurs d'onde des maxima observés et leurs intensités.

2 - Analyse et interprétation de nos résultats

Nous retrouvons avec nos solutions les quatre régions que nous avons signalées à propos des spectres d'absorption de la vapeur :

1°/ Une bande de très faible intensité qui a son maximum en 18 600 cm^{-1} (537 nm) dans l'hexane et le cyclohexane et qui dans l'heptane se réduit à un épaulement à 18 700 cm^{-1} (535 nm). Sur la Fig. III, 5, nous comparons nos mesures à celles antérieures relatives à la vapeur, au cristal et à la valeur théorique. Cette bande qui correspond à la transition $^3A_u \leftarrow A_g$ nous permet de fixer l'énergie du niveau triplet le plus bas de la parabenzoquinone.

Etant donnée la faible intensité moyenne de cette bande ($\log \varepsilon \simeq 0{,}04$), il nous est difficile de fixer avec précision l'effet du solvant et donc de déterminer la nature $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$ du triplet. Mais la faible intensité observée à partir des solutions confirme, comme avec le cristal et la vapeur, la nature $n\pi^*$ du triplet prévue théoriquement (Fig. III, 5).

Notons que cet état a été confirmé par l'observation du spectre de rotation magnétique à l'état de vapeur (72) par l'effet ZEEMAN, observé à basse température dans le spectre du cristal (43) et par la nature de l'émission de phosphorescence $T \rightarrow S$ obtenue. Cette transition de nature $^3A_u\ (n\pi^*) \leftarrow A_g$ polarisée le long de l'axe y de la molécule est interdite, mais rendue permise par intéraction spin-orbite.

2°/ Les transitions A_u, $B_{2g}\ (n\pi^*) \leftarrow A_g$: bandes voisines de 22 000 cm^{-1} (450 nm). Ce système de bandes est structuré dans les solvants cristallisés. On y met en évidence la fréquence de vibration 1 100 cm^{-1} caractéristique de l'oscillation de valence (C = O) dans l'état excité et qu'on retrouve dans la vapeur et le cristal.

Tableau III, 4 LA PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

Solvants	Heptane		Hexane		Cyclohexane		CCl_4		Ethanol		$CHCl_3$		Eau (48) (53)	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
$^3A_u(n\pi^*) \leftarrow A_g$ ($18600\ cm^{-1}$)	540	0,35	537	0,04	537	0,04								
	525	0,50												
$A_u, B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow A_g$ ($22000\ cm^{-1}$)	503	0,55	500	0,5	496	0,70	480	1,20	478	0,80				
	475	1,06	475	1,08	475	1,28								
	453	1,35	452	1,34	453	1,55	455	1,50	455	1,24	450	1,20		
	444	1,06	445	1,16	443	1,34							418	1,40
	430	1,34	432	1,38	432	1,60	430	1,46	432	1,30	435	1,26		
	427	1,30	423	1,24	422	1,34								
	410	1,20	410	1,10	410	1,20	410	1,20	400	1				
	395	0,90	390	0,90	385	0,90								
$B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ ($35000\ cm^{-1}$)	278	2,56	276	2,54	280	2,57	284	2,60	288 (Ep)	2,50	290	2,55	298	2,50
$B_{2u}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ ($41000\ cm^{-1}$)			246 (Ep)	4,10									254	
	240	4,20	241	4,35	240	4,20	240	4,20	242	4,34	250	4,40	246	4,40

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 5 ; 2 ; 1 cm

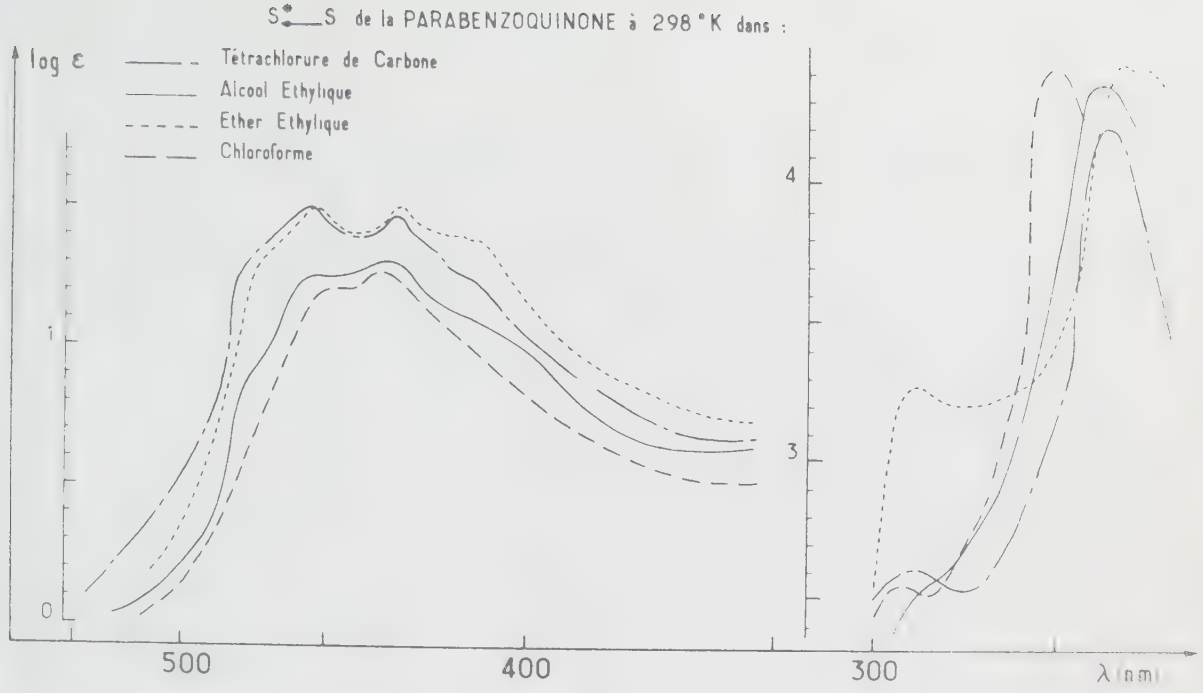


Fig. III, 3

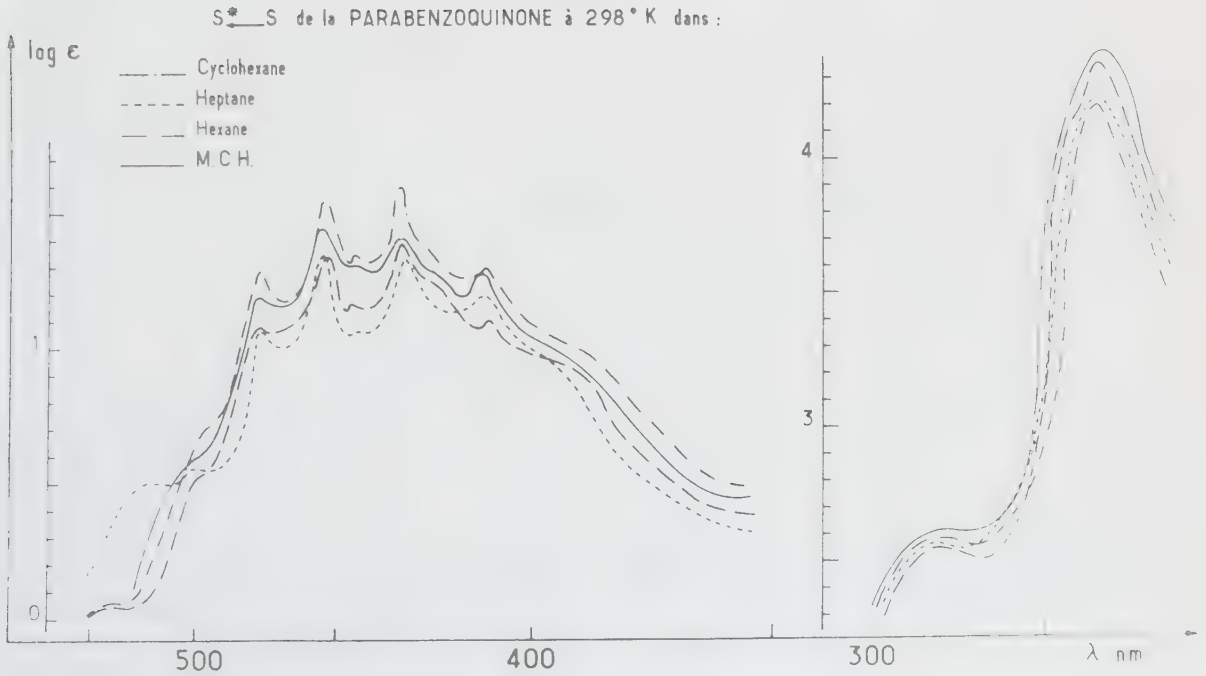


Fig. III,4

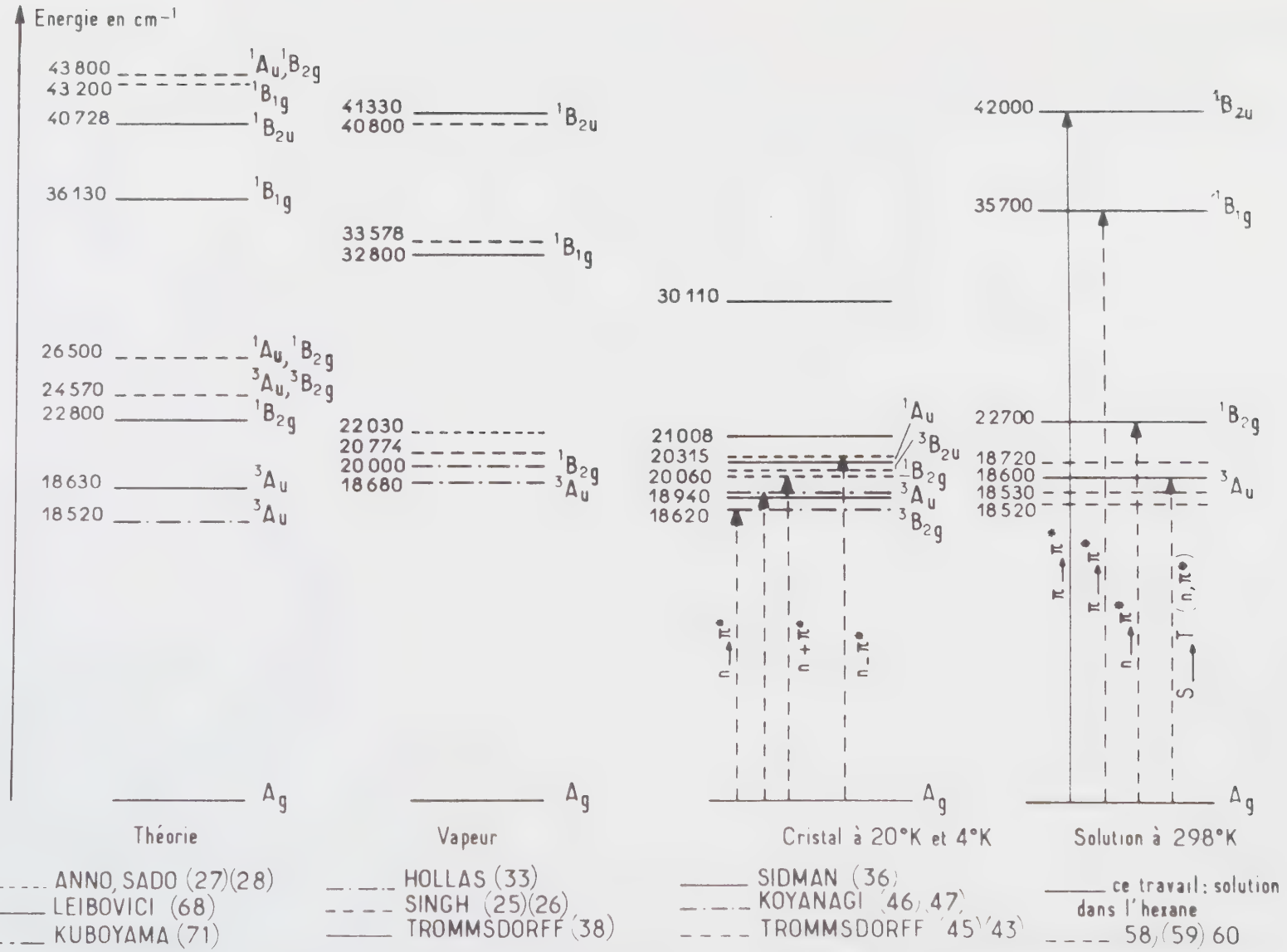


Fig. III, 5 – Positions et états des niveaux électroniques de la PARABENZOQUINONE

L'effet hypsochrome des solvants polaires sur le maximum de l'enveloppe de la bande structurée confirme le caractère $n\pi^*$ de cette transition en accord avec les travaux théoriques (27) (28) (42) (57) (61) (65) (68) et expérimentaux (51) ... (57) (60).

3 - La transition $B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ (35 000 cm^{-1} (280 nm) et la transition $B_{2u}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ à 41 000 cm^{-1} (240 nm).

En bon accord également avec les travaux antérieurs la forte intensité des bandes et l'effet bathochrome avec les solvants de polarité croissante, confirment la nature $\pi\pi^*$ des états B_{1g} et B_{2u}.

Une étude détaillée a montré que l'effet de solvants sur les 2 transitions $\pi^* \leftarrow \pi$ s'interpréte différemment (106) : cet effet est surtout dû à des intéractions dipolaires localiséesautour du C = O pour les bandes à 280 nm, alors qu'il est dû à des intéractions de dispersion pour les bandes à 240 nm.

II - PHOTOLUMINESCENCE DE LA PARABENZOQUINONE

A/ Rappel des travaux antérieurs

1 - Vapeur

JAYSWAL et SINGH (74) à (77) et récemment Mme LONGIN et coll. (78)(79) (102) ont obtenu des spectres d'électroluminescence très détaillés en utilisant comme sensibilisateur de la vapeur de benzène ou de toluène. Ils expliquent cette luminescence par une transition T → S de type $^3A_u(n\pi^*) \rightarrow A_g$

Dans le tableau III, 5, nous reportons leurs résultats pour les comparer à ceux que nous avons obtenus à partir de solutions rigidifiées à 77° K.

2 - Cristal et solution

(a) - Transition $^3A_u(n\pi) \rightarrow A_g$

Seuls BRIEGLEB et coll.(83) ont obtenu l'émission T → S de la parabenzoquinone à l'état cristallisé et en solution rigidifiée dans l'éther dipropylique. Ils retrouvent celle observée en phase vapeur (Tableau III, 5). Plus récemment HERRE et coll.(84) ont montré que cette émission correspond à la transition $^3A_u(n\pi^*) \rightarrow A_g$ et que son moment est parallèle à l'axe y sur lequel s'alignent les deux groupements carbonyles de la molécule. La difficulté d'obtenir cette luminescence serait due à l'effet inhibiteur d'une impureté qui persiste malgré les procédés de purifications classiques.

(b) - Transition $^3B_{2g}(n\pi) \rightarrow A_g$

Si à température ordinaire le niveau $^3A_u(n\pi^*)$ est assez peuplé pour qu'on puisse obtenir l'émission $^3A_u(n\pi^*) \rightarrow A_g$ de la parabenzoquinone, par contre l'état $^3B_{2g}(n\pi^*)$ ne peut l'être que dans des conditions spéciales.

C'est ainsi que KOYANAGI (46) (47) a obtenu les deux émissions $^3A_u(n\pi^*)$, $^3B_{2g}(n\pi^*) \rightarrow A_g$ avec de la vapeur en présence d'Argon et avec le cristal refroidi entre 1,5 et 4,2° K.

B - Analyse de nos résultats expérimentaux : Photoluminescence de la parabenzoquinone en solution et à 77° K

Analyse, discussions et interprétation

Nous avons repris l'étude de l'émission T → S des solutions de PBQ à 77° K. La PBQ que nous avons utilisée est un produit commercial "Fluka" que nous avons purifié par sublimation. La bande excitatrice était centrée sur la raie 436 nm du mercure et nous avons utilisé différents solvants : éthanol, éther propylique, éther éthylique, hydrocarbures saturés et naphtalène. Nous avons obtenu des spectres formés de bandes dont l'intensité et la finesse étaient différentes suivant le solvant utilisé.

Avec des solutions de PBQ dans l'hexane et l'éthanol, la luminescence de très faible intensité consiste en trois larges bandes. Avec l'éther propylique nous retrouvons le spectre publié par BRIEGLEB et coll. mais grâce à l'emploi d'émulsions Kodak plus sensibles au rouge, nous avons pu compléter ce spectre du côté des grandes longueurs d'ondes.

C'est avec des solutions de PBQ dans le naphtalène que nous obtenons les spectres les plus intenses et les plus finement structurés.

Nous reportons les enregistrements des spectres que nous avons obtenus avec des concentrations comparables de PBQ en solution dans l'éther propylique (Fig. III, 6) et dans le naphtalène (Fig. III, 7).

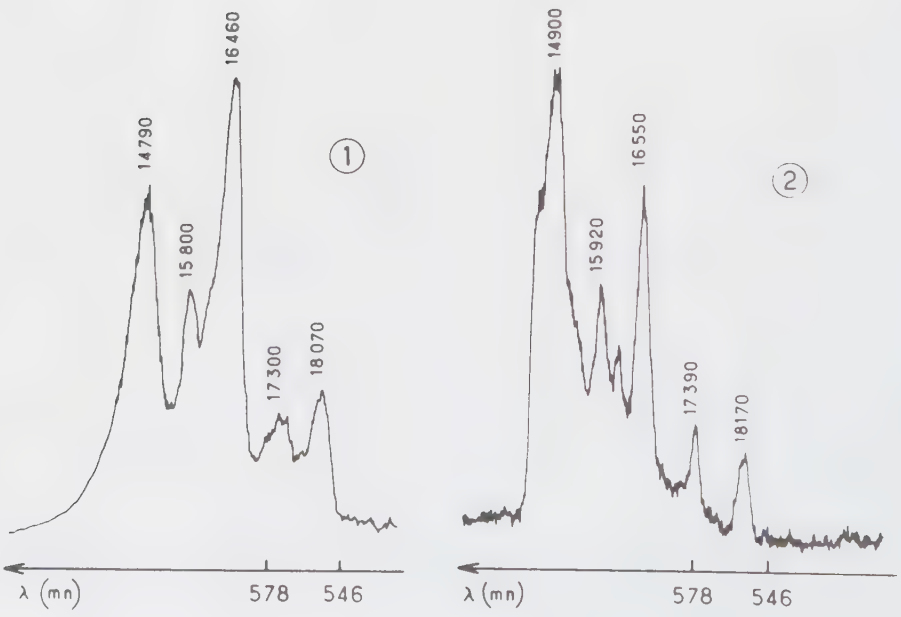


Fig. III 6,7 : T → S à 77° K de la PBQ en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'Ether propylique (1) et de 5 % dans le naphtalène (2)
λ_{Hg} = 436 nm

Tableau III, 5 LA PARABENZOQUINONE
(Emission T → S)

PRESENT TRAVAIL					TRAVAUX ANTERIEURS (Fréquences observées en cm^{-1})					
Solutions à 77° K (Naphtalène)		Solutions à 77° K (Ether propylique)			Solution à 77° K (Ether propylique) (83)		Vapeur		Cristal à 4° et 1,4° K (46)	
ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$^3A_u \rightarrow A_g$ (74)(79)	$^3B_{2g} \rightarrow A_g$ (47)	$^3A_u \rightarrow A_g$	$^3B_{2g} \rightarrow A_g$
18 170 (F)	0 - 0	18 070 (F)	0 - 0	0 - 0	18 100	0 - 0	18 683	18 370	18 942	18 624
										129 (γ cycle)
17 700 (ff)	470			β (cycle)			437			450
										724 (β cycle)
17 390 (F)	780	17 300 (mF)	760	ν (C - C)	17 400	700	760	730		780
										870 (γ C - H)
										944 (β cycle)
16 800	1 370			β (C - H)						1 368
16 550 (TF)	1 620	16 460 (TF)	1 610	ν (C = O)	16 500 (TF)	1 600	1 675	1 680		1 654
15 720 (F)	2 250			1 660 + 475						
15 660 (F)	2 510	15 800 (F)	760	1 660 + 780	15 700	750				
15 100 (f)	3 070			1 660 + 1392						
14 900 (TF)	3 270	14 790 (TF)	2 x 1660	2 x 1 660						
14 400 (mF)	3 770			2 x 1660 + 475						

Rappelons que dans le tableau III, 5 on trouve les résultats de nos mesures, ainsi que ceux relatifs aux travaux antérieurs. Dans le spectre obtenu avec la solution dans le naphtalène, on trouve une progression de raison 1 660 cm^{-1} (vibration du C = O) avec la bande origine à 18 170 cm^{-1}.

L'emploi du naphtalène comme solvant est d'autant plus intéressant que contrairement à ce qui se passe pour les autres solvants on peut observer l'émission correspondante à travers un phosphoroscope type Becquerel tournant à 1 500 tr/mn, ce qui nous permet d'affirmer qu'il s'agit d'une émission correspondant à une seule transition électronique, du type T → S. Enfin, cette phosphorescence devient plus intense si on étend la bande excitatrice jusqu'à la raie 313 nm du mercure.

Pour expliquer ces différences de comportement quand on passe de la solution dans l'éther à la solution dans le naphtalène, trois hypothèses sont à envisager : diminution de la durée de vie par formation de complexe avec l'éther, transfert T — T à partir de l'exciton triplet du cristal de naphtalène, effet de solvant augmentant l'intensité sans modifier la durée de vie.

Les mesures de durées de vie de l'émission à partir de deux solutions écartent l'hypothèse de la formation de complexe, puisque les valeurs que nous avons mesurées sont de 7 10^{-5} s avec l'éther propylique et 4,5 10^{-5} s avec le naphtalène comparables aux mesures données par BRIEGLEB (83).

Dans l'hypothèse d'un transfert d'énergie électronique triplet-triplet entre le naphtalène et la PBQ, comme la durée de vie 10^{-3} s de l'exciton triplet du naphtalène est plus longue que celle du triplet de la PBQ en solution (4 10^{-5} s), ce transfert se traduirait par un allongement de la durée du déclin de l'émission de la PBQ. Mentionnons que KOYANAGI (46) a mesuré une durée de vie $\tau = 6{,}5 10^{-4}$ s pour la bande 5400 A° à 1,85° K. Mais justement à cause de ces transferts on doit prévoir pour la durée de vie de l'exciton triplet une valeur plus faible que dans le cas du cristal pur. Enfin, avec une excitation centrée sur 4 358 Å, on peut également observer ce spectre à travers le phosphoroscope quoique son intensité soit alors beaucoup plus faible qu'avec une excitation ultra-violette. On ne peut donc attribuer à la seule existence du transfert, l'augmentation d'intensité et l'obtention à travers le phosphoroscope tournant à 1 500 tr/mn, du spectre de phosphorescence de la PBQ.

On peut remarquer qu'avec les solutions dans l'éther, l'emploi comme radiation excitatrice de la raie 313 nm se traduit par une rapide destruction des molécules de PBQ, puisqu'aucune émission n'est observée dans ces conditions. Avec le naphtalène, au contraire, l'augmentation de fréquence des raies excitatrices permet d'augmenter l'intensité de l'émission sans risque de destruction des molécules de solutés à cause de l'effet d'écran du naphtalène solvant pour les radiations de $\lambda < 320$ nm.

En définitive, le naphtalène paraît jouer par rapport à la luminescence de la PBQ le même rôle que certains alcanes normaux pour les carbures aromatiques (effet SHPOLSKII).

L'analyse vibrationnelle de la phosphorescence dans ces différentes solutions montrant la prédominance de la fréquence ν (C = O) (1 660 cm^{-1}), la valeur relativement courte de la durée de vie de cette émission (10^{-5} sec) et l'orientation dans le plan du moment de transition correspondant, sont en faveur de la nature ($n\pi^*$) de l'état triplet le plus bas de la parabenzoquinone. On peut donc attribuer cette émission à une transition $^3A_u (n\pi^*) \rightarrow A_g$ qui quoiqu'interdite à cause du changement de multiplicité, est rendue permise par couplage spin-orbite. L'effet de cette intéraction est si intense que la probabilité de la transition non radiative $S^* \rightsquigarrow T$ est plus grande que celle de l'émission $S^* \rightarrow S$; ceci se traduit par l'absence de fluorescence (tout au moins pour nos solutions de parabenzoquinone) et l'existence d'une émission mesurable de phosphorescence $T \rightarrow S$. Notons que dans la naphtoquinone 1-4 et l'anthraquinone 9-10 la fluorescence a été observée à l'état de vapeur.

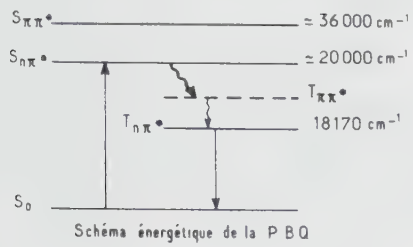


Fig. III, 8

REMARQUE :

Transfert d'énergie électronique triplet-triplet à partir de la parabenzoquinone.

Comparativement aux travaux de JAYSWAL (74) ... (77) qui a obtenu la luminescence de la PBQ à l'état de vapeur en ajoutant de la vapeur de benzène, nous pouvons interpréter cet effet sensibilisateur par un transfert d'énergie électronique où la PBQ joue le rôle d'accepteur. Nous avons essayé, mais vainement, d'obtenir la $T \rightarrow S$ de la PBQ en solution à 77° K en utilisant des donneurs dont le premier niveau triplet est au-dessus de celui ^3A_u de la PBQ, donc d'énergie supérieure à 18 680 cm^{-1}, tels que le benzène (29 400 cm^{-1}) ou le naphtalène (21 300 cm^{-1}) (Fig. III, 9).

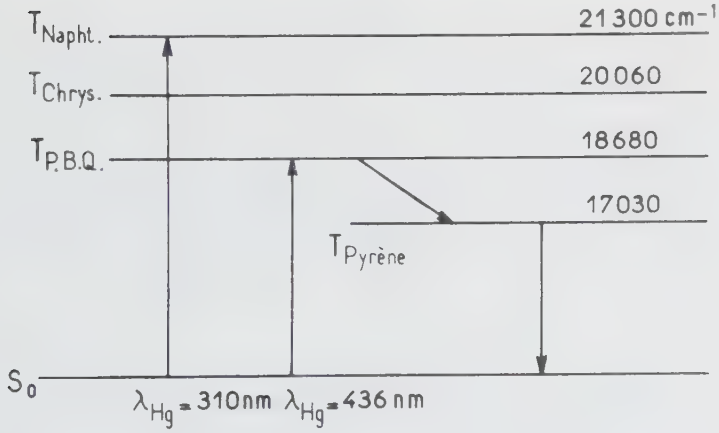


Fig. III, 9

$T_{PBQ} \rightarrow T_{Pyrène}$ à 77° K une solution de 10^{-2} de PBQ et de Pyrène dans l'alcool

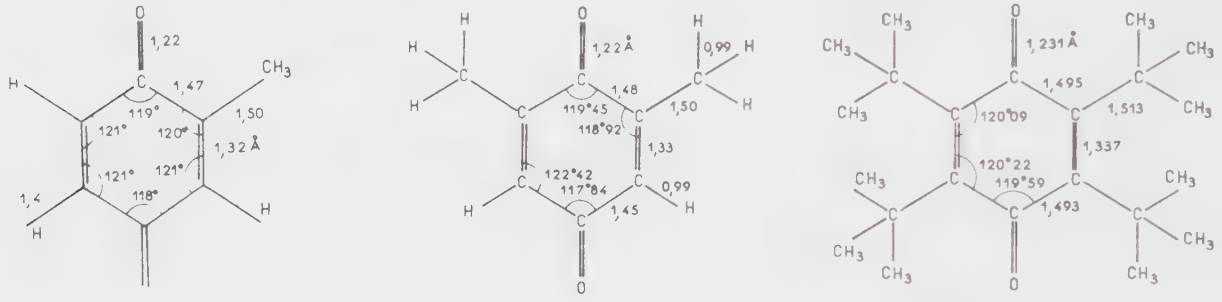
Par contre, nous avons pu faire jouer au triplet de la PBQ le rôle de donneur et obtenir ainsi par transfert T - T le spectre de phosphorescnece $T \rightarrow S$ d'un certain nombre de composés, dont le niveau triplet le plus bas a une énergie inférieure à 18 680 cm^{-1} et qui cependant n'absorbent pas la raie 436 nm excitant la phosphorescence de la PBQ; c'est par exemple le cas du pyrène. Par contre, les transferts ne se produisent pas dans le cas du naphtalène ou du chrysène. Ces expériences nous ont permis de placer en première approximation le niveau triplet émetteur ^3A_u de la PBQ en solution : ce niveau à 18 680 cm^{-1} se situant entre celui du pyrène (17 030 cm^{-1}) et celui du chrysène (20 060 cm^{-1}).

2EME PARTIE : LES COMPOSES METHYLES DE LA PARABENZOQUINONE

Cette étude a porté sur les quatre composés suivants : La 2 Méthyl (2M. BQ), la 2,3 diméthyl (2,3M. BQ), la 2,5 diméthyl (2,5M. BQ) et la tétraméthyl parabenzoquinone (2,3,5,6M. BQ).

I - GEOMETRIE DE LA MOLECULE

L'étude des cristaux aux Rayons X montre que le squelette carboné de ces composés reste plan comme pour la parabenzoquinone. D'autre part, nous avons trouvé dans la littérature les résultats obtenus des distances interatomiquesde la 2M. BQ, la 2,3M. BQ, la 2,3,5,6M. BQ (Fig. III, 10).



La 2M. BQ (85) La 2,6M. BQ (86) 2,3,5,6M. BQ (87)

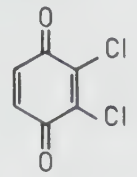
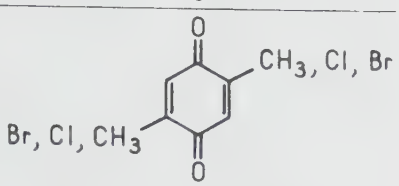
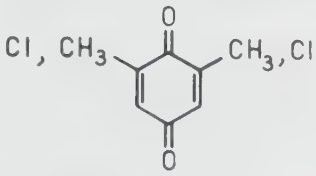
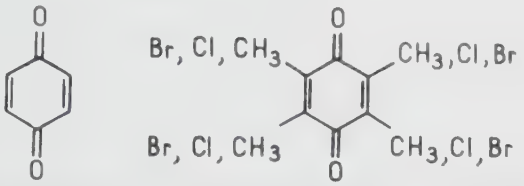
Fig. III, 10

II - FREQUENCES DE VIBRATION (I.R - RAMAN)

Seul l'effet RAMAN de la tétraméthyl PBQ a fait l'objet d'une étude complète (96). Pour les autres dérivés tant du point de vue expérimental (5) (7) (21)(88) que théorique (7), des études ont porté sur l'effet des substituants méthylés sur le comportement des fréquences ν(C = C)et ν(C = O)observées respectivement en 1 593 et 1 660 cm^{-1} dans le cas de la parabenzoquinone. Il en résulte que les vibrations les plus intenses de la PBQ (Tableau III, 2) gardent la même fréquence quand on passe de la PBQ aux différents dérivés méthylés, sauf une légère modification de la vibration (C - H) pour la tétraméthyl PBQ.

BARUAH attribue à (C - CH_3) la fréquence 1 370 cm^{-1} qui n'apparaît pas dans le spectre I.R. et RAMAN de la PBQ. La légère modification de la vibration C = O s'explique par le caractère électrophile qui provoque un déplacement des électrons vers les C = O, diminuant le caractère et par conséquent la progression de la double liaison C = O (8) (6) (7). On doit d'autre part signaler un dédoublement de cette fréquence pour la 2M. BQ et la 2,6M. BQ (7) qui s'explique par la dissymétrie des 2 C = O entre eux dans la molécule.

Tableau III, 6 GROUPES DE SYMETRIE DES COMPOSES METHYLES ET HALOGENES DE LA PARABENZOQUINONE

Molécules	Groupes de symétrie	Eléments de symétrie
	$C_{2v}(x)$	$C_2(x)$ σ_{xz} σ_{xy}
	C_{2h}	$C_2(z)$ i $\sigma(xy)$
	C_{2v}	
	D_{2h}	$C_2(x), C_2(y), C_2(z)$ σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{xy}

III - ETUDE DE L'ABSORPTION DES COMPOSES METHYLES DE LA PBQ A 298° K

A/ Rappel des travaux antérieurs

1 - Vapeur : Des spectres de faible intensité ont été obtenus mais non interprétés, seulement pour la 2M.BQ et la 2,5M.BQ à l'état de vapeur (22).

2 - Cristal : L'étude de la polarisation du spectre de la 2M.BQ et de la tétraméthyl BQ à 4,2° K suivant les trois directions parallèles aux axes cristallographiques, a permis (90, 46, 47) de mettre en évidence comme pour la PBQ (89) la dégénérescence des premiers états singulets et triplets correspondant aux transitions :

$$^1A_u,\ ^1B_{2g}(n\pi^*) \rightarrow {}^1A_g \text{ de la PBQ}^*$$
$$^3A_u,\ ^3B_{2g}(\pi\pi^*) \rightarrow {}^3A_g \text{ de la PBQ}^*$$

On donne sur la (Fig. III, 21) la position des premiers états singulets et triplets observés dans le cristal de ces composés.

* Dans le cas des dérivés méthylés et halogénés de la PBQ on a parfois conservé pour la symétrie des états, les notations correspondant au groupe D_{2h} dans un souci de comparaison avec la PBQ.

A cause de la très faible intensité de la transition $^1A_u \leftarrow A_g$, l'analyse vibrationnelle n'a été récemment donnée que pour l'état $^1B_{2g}$ (107). Par suite de la corrélation existant entre cet état et l'état $^1B_{2g}(n\pi^*)$ de la PBQ, on peut relever les fréquences de vibrations relatives aux composés méthylés, telle que la fréquence 2 947 cm^{-1} du groupement méthyle et la fréquence $\nu(C = O)$ très active pour tous ces composés et dont la valeur à l'état excité (1 200 cm^{-1}) est très inférieure à celle à l'état fondamental (1 700 cm^{-1}).

3 - Solution : Nous donnons dans le tableau III, 7 un résumé bibliographique des travaux antérieurs à notre publication et dont l'objet réside essentiellement à préciser la position et la nature du triplet le plus bas de la 2M. BQ et de la 2,5M. BQ (91) (Fig. III, 28) soit à étudier l'effet des substituants sur des bandes d'absorption de la PBQ (51) (57) (60).

Tableau III, 7 : LES COMPOSES METHYLES DE LA PBQ
(Travaux antérieurs des absorptions à 298° K)

Solvants ↓ / composés →	2M. BQ	2,5M. BQ	2,6M. BQ	2, 3, 5, 6 M. BQ
Ethanol	(23) (54) (55)	(23) (54) (55)	(54) (55)	(10) (54) (55)
Ether Ethylique	(23)			
$CHCl_3$	(51) (54) (55) (57) (60)	(54) (55)	(54) (55)	(54) (55)
CCl_4	(54) (55)	(54) (55)	(54) (55)	(54) (55)
Hexane	(23) (51) (54) (55) (60)	(23) (51) (54) (55)	(51) (54) (55)	(51) (54) (55)
Heptane	(91) (60)	(91)	(91)	

4 - Nous donnerons dans la troisième partie du chapitre un résumé des travaux antérieurs théoriques se rapportant à ces composés.

B/ Analyse et discussion de nos résultats expérimentaux

1 - Analyse

Nous avons repris à la température ordinaire l'étude des spectres d'absorption de ces composés dans des solvants à polarité croissante. Nous donnons dans les tableaux III, 8 ... III, 12 la position des maxima et l'intensité des bandes que nous avons observées (Fig. III, 11 ... III, 15).

Tableau III, 8 LA 2 METHYL PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

Solvants → / Transitions ↓	Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	logε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	logε
S(nπ*) ←------- S	468	1,50					455	1,04		
	453	1,62					445	1,19		
			435	1,37					427	1,44
	442	1,64			433	1,18	436	1,24		
	429	1,65			423	1,24	427	1,27		
					408	1,16				
S(ππ*) ←------- S	303	2,7	315	2,8	313	2,68	305	2,7	310	2,86
S(ππ*) ←——— S	253	4,18	255	4,24	246	3,96	252	4	251	4,40
	244	4,30	249	4,31	242	4,00			249	4,39

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 5 ; 2 ; 1 cm

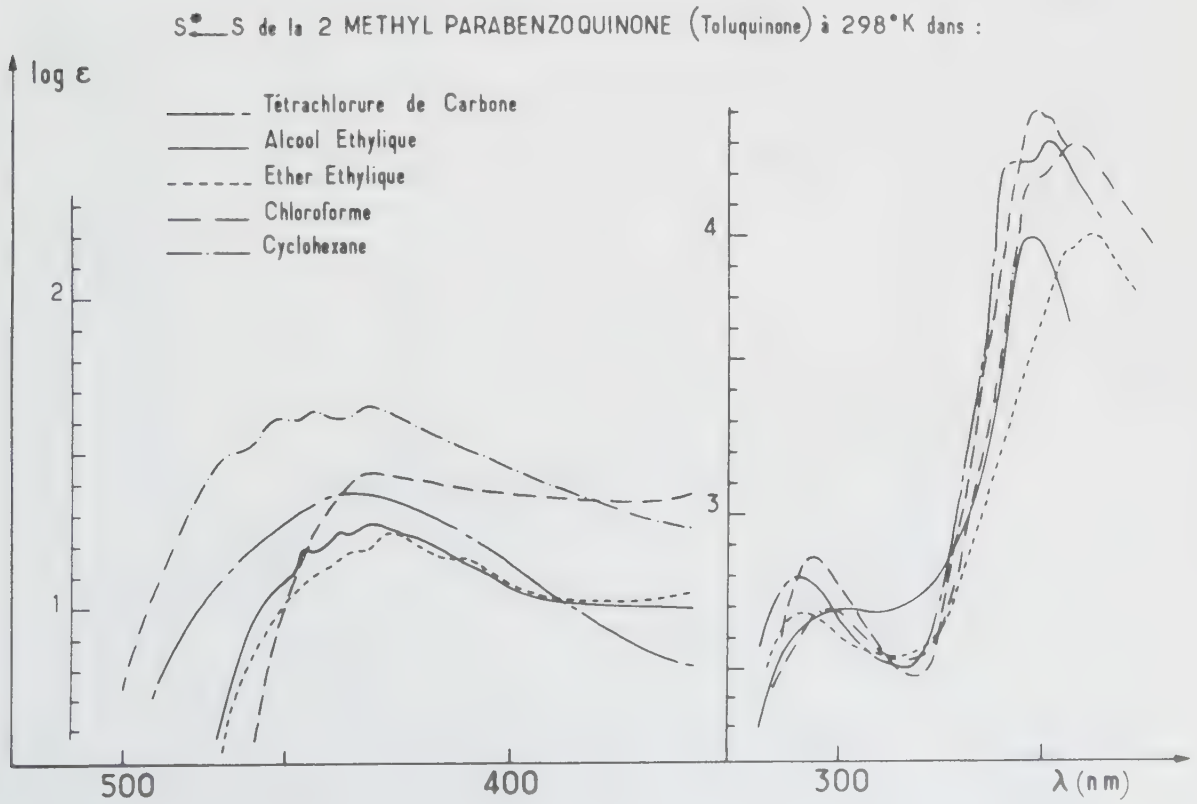


Fig. III, 11

Tableau III, 9 LA 2,5 DIMETHYL PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

Solvants → / Transitions ↓	Heptane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
S(nπ*) ⟵ S	483	0,4								
	470	0,9			465	1,20				
	443	1,23	445	1,39	445	1,40			435	1,45
	423	1,25	426	1,41	422	1,42	421	1,13	425	1,48
	402	1,11			400	1,26	416	1,10	400	1,20
							407	1,04		
S(ππ*) ⟵ S	304	2,7	300	2,44	320	2,60	319	2,45	315	2,44
							301	2,48		
S(ππ*) ⟵ S	254	4,24	260	4,20	253	4,14	256	4,26	260	4,40
	248	4,3	251	4,28	248	4,23	250	4,30	252	4,40

Concentration : $5 10^{-4} \leqslant C \leqslant 5 10^{-3}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 5 ; 2 ; 1 cm

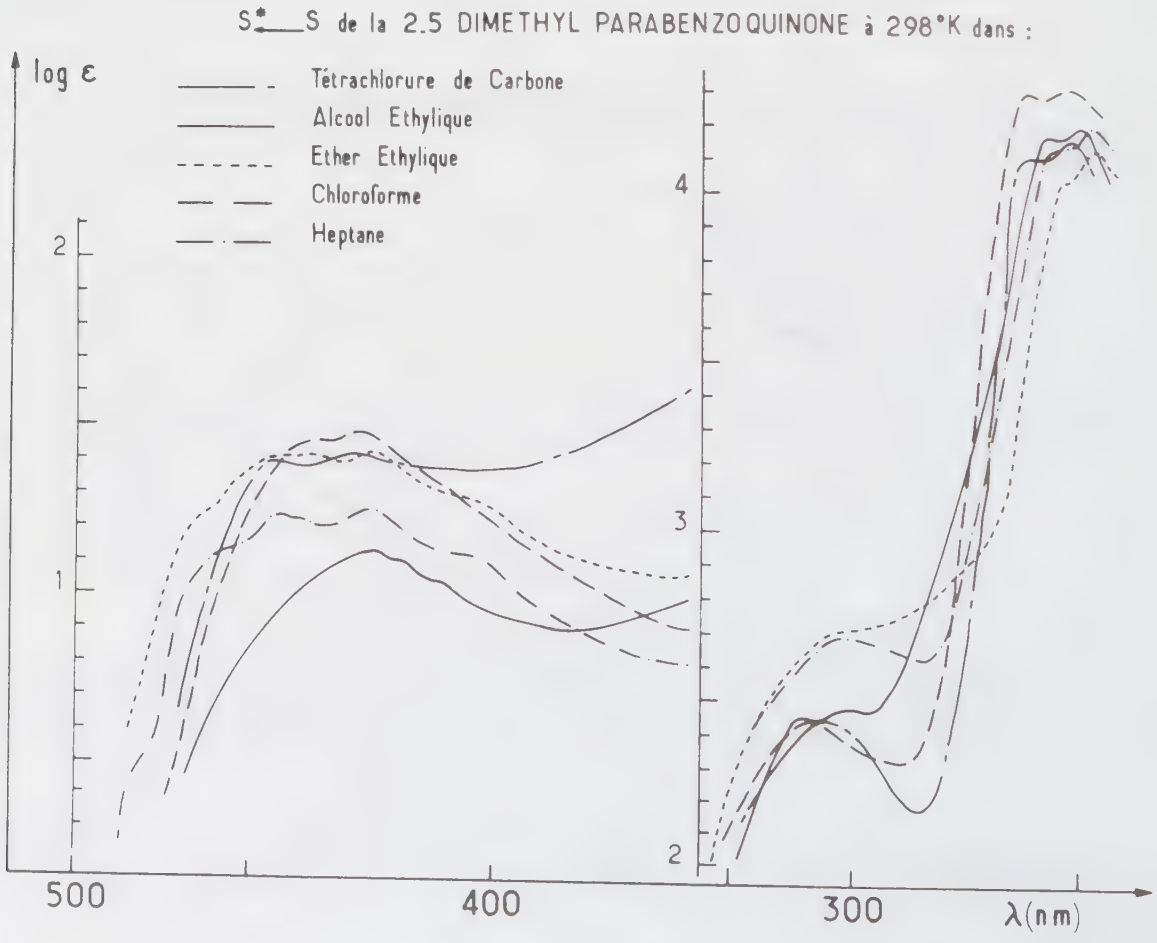


Fig. III, 12

Tableau III,10 LA 2, 6 DIMETHYL PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

Solvants → / Transitions ↓	Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
S(nπ*) ←------- S	397	1,40	410	1,40	400	1,50	410	1,40	405	1,50
S(ππ*) ←------- S	305	2,75	310	2,57	300 (Ep)	2,54	325	2,54	312	2,60
S(ππ*) ←——— S	258 248	4,32 4,40	260	4,30	245	4,10	254	4,30	254 251	4,35 4,40

Concentration : $10^{-4} \leqslant C \leqslant 10^{-1}$ mole^{-1} ; longueur de la cellule : 5 ; 2 ; 1 cm

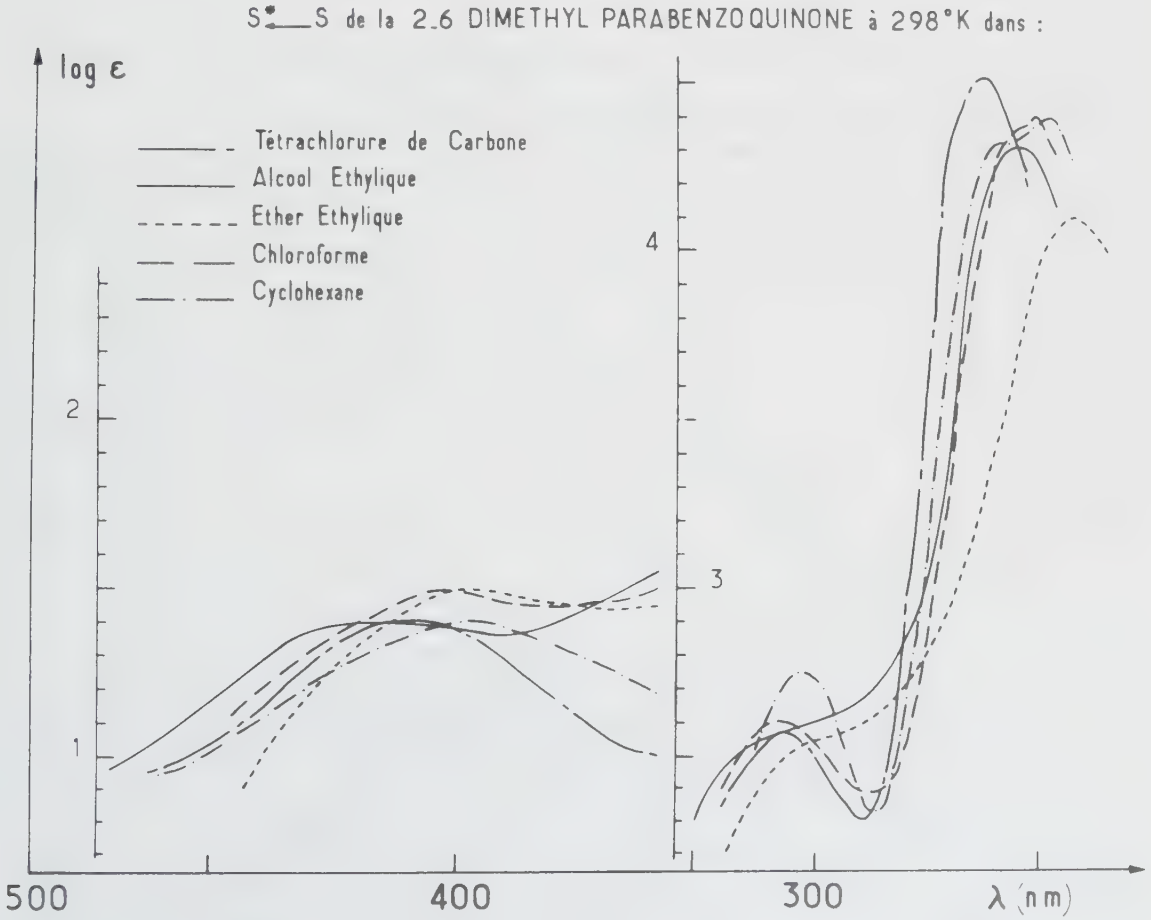


Fig. III, 13

Tableau III,11 LA TETRAMETHYL PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

Solvants	Heptane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
$A_u, B_{2g}(n\pi^*)$ <----- A_g	485	0,74			485	0,90				
	472	1,04								
	460	1,32			450	1,50	430	1,44	450	1,24
	454	1,38								
	440	1,42	430	1,40						
	430	1,44	417	1,50	435	1,52				
$B_{1g}(\pi\pi^*)$ <----- A_g	327	2,40	335	2,40	330	2,70	335	2,38	336	2,35
$B_{2u}(\pi\pi^*)$ <----- A_g	263	4,32	268	4,30	262	4,20	265	4,20	268	4,26
	255	4,34	259	4,32	256	4,20	259	4,20	261	4,27

Concentration : $10^{-4} \leqslant C \leqslant 2 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 5 ; 2 ; 1 cm

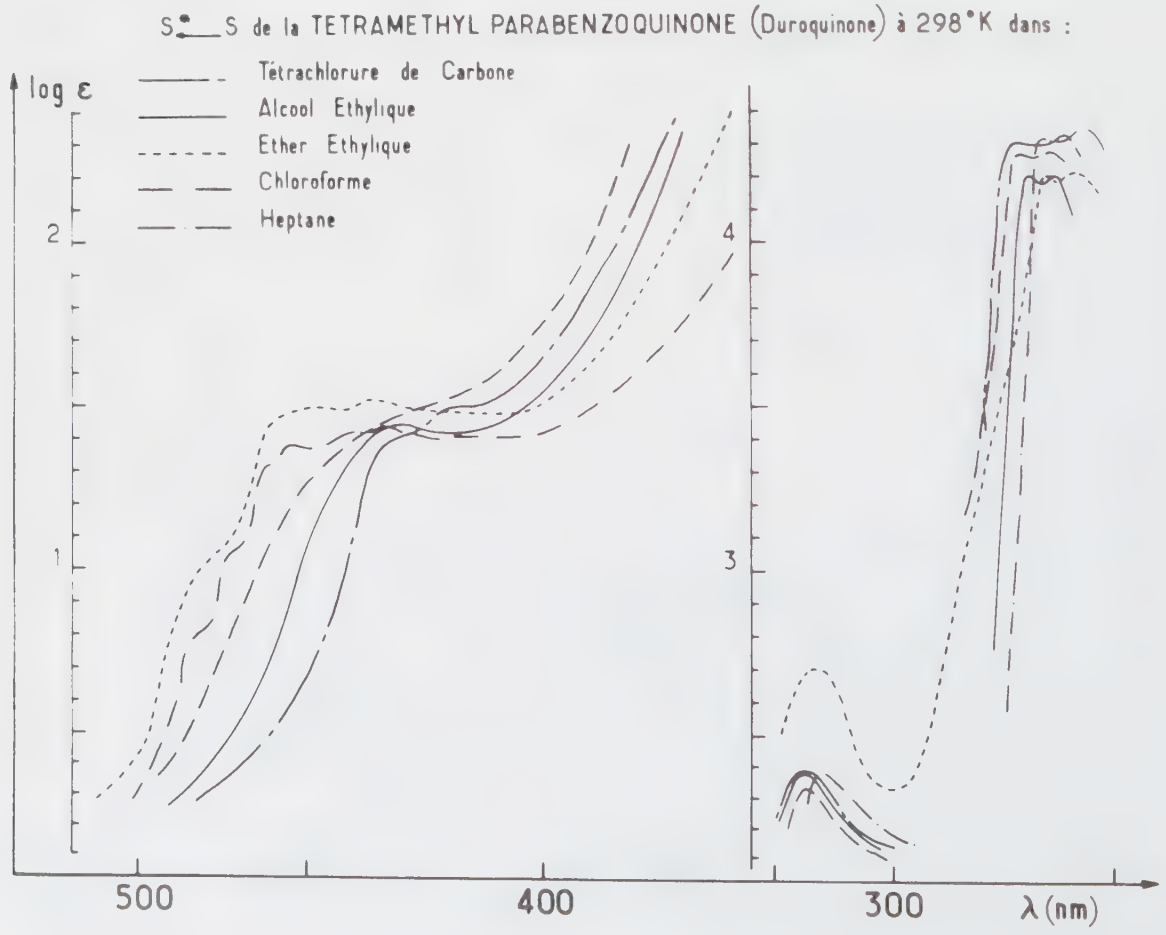


Fig. III, 14

Tableau III, 12 LES COMPOSES METHYLES DE LA PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K dans le tétrachlorure de carbone)

Transitions	PBQ		2M. PBQ		2,5M. PBQ		2,6M. PBQ		2, 3, 5, 6 M. PBQ	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
$A_u, B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow\!\!- A_g$	480	1,2								
	455	1,5			445	1,39			430	1,40
			435	1,37			410	1,4		
	430	1,46			426	1,41			417	1,50
	410	1,2								
$B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow\!\!- A_g$	284	2,60	315	2,80	300	2,44	310	2,57	335	2,40
$B_{2u}(\pi\pi^*) \longleftarrow A_g$	240	4,20	255	4,24	260	4,20			268	4,30
							260	4,3		
			249	4,31	251	4,28			259	4,32

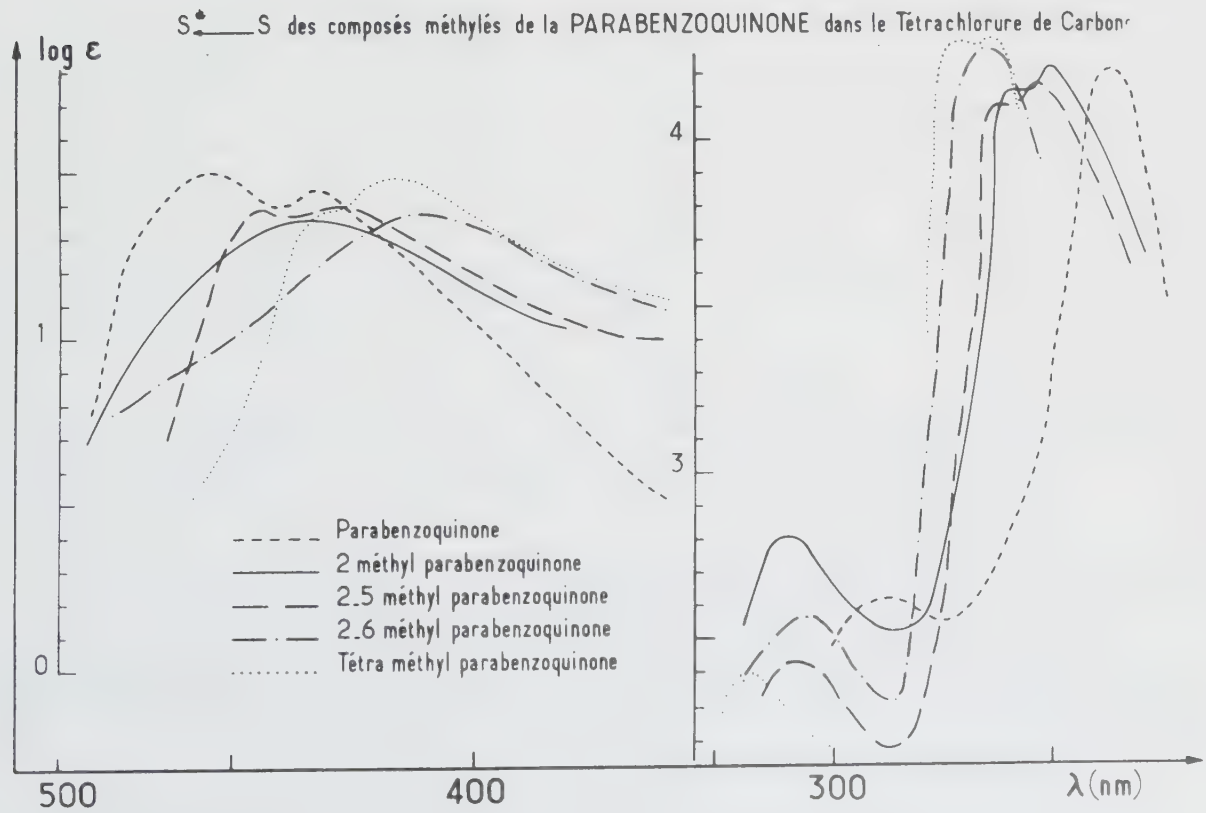


Fig. III, 15

Nous trouvons que les systèmes de bandes visibles et ultraviolettes sont légèrement déplacées par rapport à celles de la PBQ. Contrairement aux résultats antérieurs, nous n'avons pas trouvé la très faible bande correspondant à l'état triplet de ces composés, située au voisinage de 18 600 cm^{-1} (537 nm) pour la PBQ.

Pour la plupart de ces composés, la bande visible au voisinage de 22 200 cm^{-1} (450 nm) est structurée quand on utilise comme solvants les hydrocarbures saturés ou l'éther éthylique.

2 - Discussion

L'effet des solvants à polarité croissante montre sans ambiguïté le caractère $n\pi^*$ du système des bandes voisines de la région 22 200 cm^{-1} (450 nm) et le caractère $\pi\pi^*$ de celles voisines de 32 000 cm^{-1} (310 nm) et 41 500 cm^{-1} (240 nm), en accord avec les travaux antérieurs expérimentaux (51) (54) (55) (57) et théoriques (66) (100) (101).

La présence de substituants méthylés se traduit par un effet hypsochrome sur les bandes $n\pi^*$ et bathochrome sur les bandes $\pi\pi^*$ de la PBQ, (Fig. III, 15 ; Tableau III, 12). Ainsi les bandes de natures différentes qui sont nettement distinctes pour la PBQ se rapprochent au fur et à mesure que le nombre des substituants augmente. En comparant avec la PBQ, nous avons vérifié comme BRAUDE (51) et FLAIG (54) (55) que l'intensité de la bande centrale à 35 000 cm^{-1} (290 nm) augmente avec le premier substituant et diminue au fur et à mesure que le nombre des substituants augmente (Tableau III, 13), en accord avec les résultats des calculs de STEVENSON (101).

Tableau III,13 Force de bande de la transition $B_{1g} \leftarrow A_g$ (35 000 cm^{-1}) des composés méthylés de la PBQ

Composés	log ε (CCl_4)	Force de bande (101) (CCl_4)
2M.BQ	2,80	∿ 0,95
PBQ	2,60	0,74
2,6M.BQ	2,57	0,55
2,5M.BQ	2,44	0,53
2,3,5,6M.BQ	2,40	0,50

Pour cet auteur cet effet est dû à la forte intéraction entre le groupement C = O et les substituants méthylés ; cette intéraction a un effet additif avec la mono et la 2,3 diméthylée et soustractif avec les substituants en 2,5 et 2,6.

IV - ETUDE DE LA LUMINESCENCE DES COMPOSES METHYLES DE LA PBQ

A/ Travaux antérieurs (Tableaux III, 14, 15)

1 - Vapeur

En présence du benzène, JAYSWAL et SINGH (75) (77) (81) et récemment au laboratoire Mmes LAMBERT et LONGIN (79) (102) ont pu analyser une électroluminescnece de faible intensité de certains composés méthylés.

En présence de toluène KOYANAGI a mis en évidence pour la 2M.BQ les deux niveaux triplets en 19 130 et 18 780 cm^{-1} correspondant aux états ^3A_u et $^3B_{2g}$ de la PBQ.

2 - Cristal en solution rigide :

KOYANAGI (46) a obtenu avec la 2M. BQ un spectre de photoluminescence bien moins structuré qu'à l'état de vapeur ou même que le spectre que nous obtenons avec nos solutions rigidifiées à 77° K.

HERR et WEISS (84) ont montré que la T → S de la 2M. BQ en solution vitreuse et à 77° K est polarisée le long de l'axe y joignant les 2 C = O de la molécule.

B/ Spectre de photoluminescence des solutions rigidifiées à 77° K

1 - Analyse de nos résultats expérimentaux

Avec des solutions vitreuses ou cristallisées et dans les solvants indiqués sur les tableaux (III, 14 ... 18), et avec une excitation centrée en 436 nm, nous avons obtenu à 77° K des spectres de phosphorescence intenses et finement structurés. Nous reportons dans ces tableaux les fréquences des maxima des bandes, l'écart en cm^{-1} avec la bande origine et leurs attributions par une combinaison des fréquences de vibrations fondamentales; Dans le cas de la tétraméthyl PBQ la raie (O - O) est absente : nous avons fixé sa fréquence par extrapolation. Dans le tableau III, 18, nous avons rapporté pour chacun des dérivés méthylés la raie (O - O) ainsi que les fréquences fondamentales à côté des valeurs correspondantes obtenues pour la phosphorescence de la PBQ en solution dans le naphtalène.

Comme JAYSWAL et SINGH dans les vapeurs, nous observons un léger effet hypsochrome quand le nombre des substituants augmente. Signalons l'effet additif pour la 2 méthyl et la 2,5 diméthyl PBQ. Nous reportons également sur le tableau III, 18 les durées de vie que nous avons mesurées.

On remarque qu'elles augmentent avec le nombre des substituants. On notera enfin que mise à part une modification de la fréquence 1 370 de la vibration β(C - H)et une ambiguïté pour l'identifier dans le spectre de la 2,6 et de la tétraméthyl PBQ, les principales fréquences qui apparaissent dans la phosphorescence de la PBQ se retrouvent dans l'émission des dérivés méthylés.

2 - Discussion et interprétation de nos résultats (Tableau III, 18)

Tandis que l'étude de l'absorption, ne nous permet pas aisément de préciser la nature $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$ du premier niveau triplet qui est à l'origine de la bande T → S de très faible intensité, la luminescence nous permet d'affirmer qu'il s'agit d'un niveau $n\pi^*$ pour tous les dérivés méthylés de la PBQ.

Tableau III, 14 LA 2 METHYL PARABENZOQUINONE
(Emission T → S)

PRESENT TRAVAIL			TRAVAUX ANTERIEURS (fréquences observées en cm^{-1})		
Solution à 77° K dans Ether propyl.			Vapeur	Solution à 4,2°K	Solution à 90 ° K
ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions	(75)(77)(81)	(46)	(84)
18 420 (f)		0 - 0	19 126	18 545	18 550
				280	
			380 (β cycle)		300 x k (β cycle)
17 590 (f)	830	ν (C - C) Ring breath.	783	748	
17 400 (f)	1 020	β (C - H)	1 058	1 043	1 050
				1 329	
16 800 (TF)	1 620	ν (C = O)	1 660	1 648	
16 100 (mF)	2 320	1 660 + 783			
15 200 (TF)	3 220	2 x 1 660			
14 500 (F)	3 990	2 x 1 660 + 783 ν (C - H) de CH_3			
			27 213		

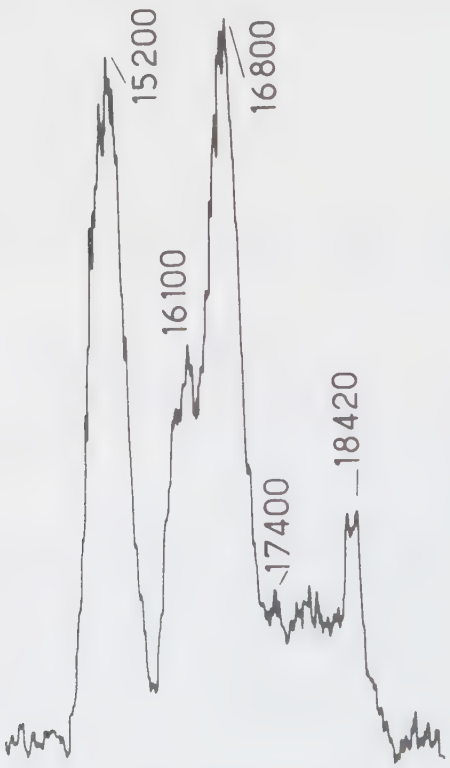


Fig. III, 16

T → S à 77° K de la 2M. BQ en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'éther propylique ;
λ_{Hg} = 436 nm

Tableau III, 15 LA 2,5 DIMETHYL PARABENZOQUINONE
(Emission T⟶S)

PRESENT TRAVAIL					TRAVAIL ANTERIEUR (fréquences en cm^{-1})
Solution à 77° K					Vapeur (75) (77) (81)
Solvant : Ether propyl		Solvant : CCl_4			
ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions	
18 580 (f)		18 620 (f)		0 - 0	19 363
		18 250	370	β(cycle)	340
17 900 (f)	680			ν (C - C) Ring breath.	650
17 490 (ff)	1090	17 600 (ff)	1020	β (C - H)	
16 900 (TF)	1680	17 000	1660	ν (C = O)	1 681
16 550 (mF)	1660 +340	16 530	1660 +370		
		15 900 (mF)	1660 +1030		
15 300 (F)	2 x 1 660	15 380 (TF)	2 x 1 660		
		14 930	2 x 1 660 + 370		

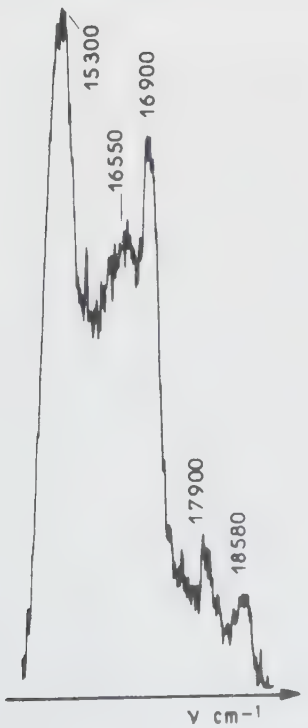


Fig. III, 17

T⟶S à 77° K de la 2,5M. BQ en solution de $5\,10^{-2}$ mole l^{-1} dans l'éther propylique ;
λ_{Hg} = 436 nm

Tableau III, 16 2,6 DIMETHYL PBQ

(T → S à 77° K dans l'éther propyl.)

ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions
18 400 (F)	0 - 0	
17 950 (mF)	450	β(cycle)
17 480 (f)	920	ν (C - H)
16 750 (F)	1 650	ν (C = O)
16 330 (F)	2 070	1 660 + 476
15 800 (f)	2 600	1 660 + 944
15 020 (TF)	3 380	2 x 1 660
14 550 (mF)	3 850	2 x 1 660 + 476

Tableau III, 17 TETRAMETHYL PBQ

(T → S à 77° K dans le CCl_4)

ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions
(18 460)		0 - 0
17 980* (ff)	480	γ(C = O) ou β(cycle)
17 280 (f)	1 180	ν(C - CH_3) ou ν(C - C)
16 800 (m)	1 660	ν(C = O)
16 400 (m)	2 060	1 660 + 440
16 100 (m)	2 360	1 660 + 692 β(C - C - C)
15 650 (f)	2 810	1 660 + 1 255
15 250 (F)	3 210	2 x 1 660
14 700 (ff)	3 660	2 x 1 660 + 440

*observée dans l'éther Ethylique

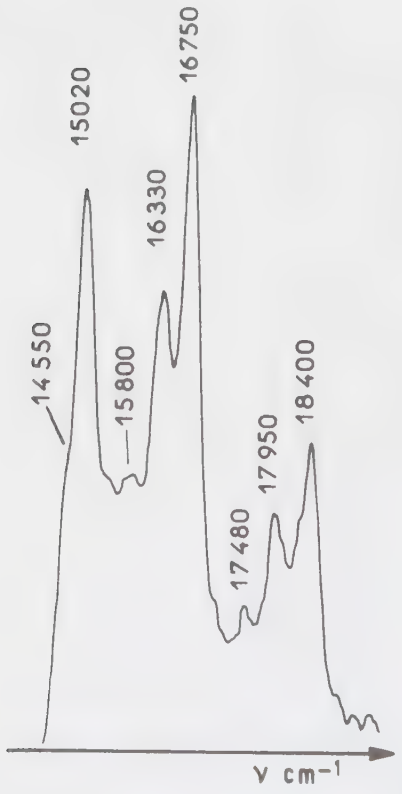


Fig. III, 18

T → S à 77° k de la 2,6M. BQ en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'éther propylique

λ_{Hg} = 436 nm

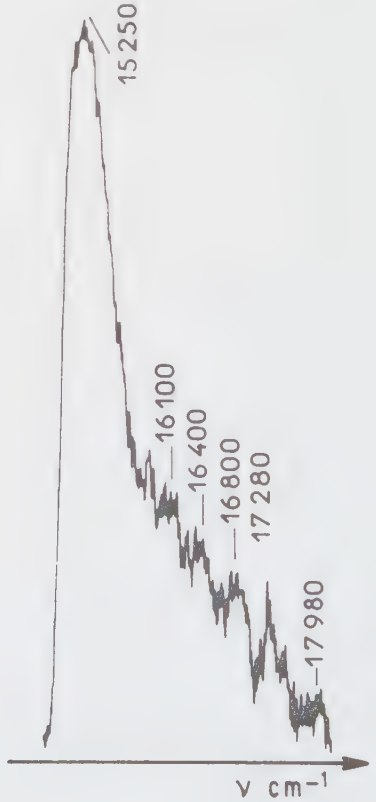


Fig. III, 19

T → S à 77° K de la 2,3,5,6M. BQ en solution de $5 10^{-2}$ mole l^{-1} dans CCl_4

λ_{Hg} = 436 nm

Tableau III, 18 LES COMPOSES METHYLES DE LA PBQ
(T → S en solution à 77° K ; fréquences observées en cm^{-1})

PBQ (Naphtalène)	2M.BQ (Eth. propyl.)	2,5M.BQ (Et. propyl.)	2,6M.BQ (Et. Ethyl.)	2,3,5,6M.BQ (Eth. Ethyl.) (CCl_4)	Attributions
18 170 (F)	18 420 (f)	18 580 (f)	18 400	(18 460)	0 - 0
470		340 ; 370	470	480	β(Cycle)
780	780	680			ν(C - C) Ring breath.
			920 ; 940	960 (E.E.)	
1 370	1 020	1 030		1 255 (CCl_4)	β(C - H)
1 660	1 660	1 660	1 650	1 660	ν(C = O)
		Durée de vie en sec.			
$4\ 10^{-5}$	$8,5\ 10^{-5}$	$9\ 10^{-5}$	$10\ 10^{-5}$	$12\ 10^{-5}$	

On constate en effet un rôle primordial pour la fréquence de valence ν(C = O) à 1 660 cm^{-1} dans l'interprétation vibrationnelle de ces spectres, un effet de déplacement hypsochrome comparable à celui observé pour les bandes d'absorption S ($n\pi^*$) ← S, et une courte durée de vie de l'ordre de 10^{-4}sec.

Rappelons qu'avec la 2M.BQ cristallisée, HERRE et WEISS (84) ont vérifié que le moment de transition est situé dans le plan de la molécule et parallèle à l'axe des C=O confirmant encore la nature $n\pi^*$ de l'état triplet.

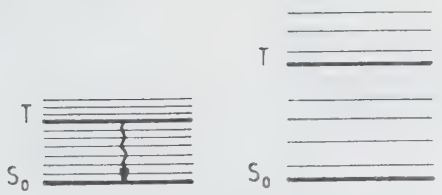


Fig. III, 20

On observe d'autre part que lorsque le nombre des substituants méthylés augmente, l'énergie du niveau triplet et la durée de vie augmentent également. Ce résultat est cohérent ; il est lié vraisemblablement à la diminution de l'efficacité de la transition non radiative comparée à celle de la photoluminescence quand le nombre des substituants augmente. On sait en effet que le mécanisme de transition non radiative des états T et S_0 est levé, et ce recouvrement diminue lorsque la séparation entre les états T et S_0 s'accroit.

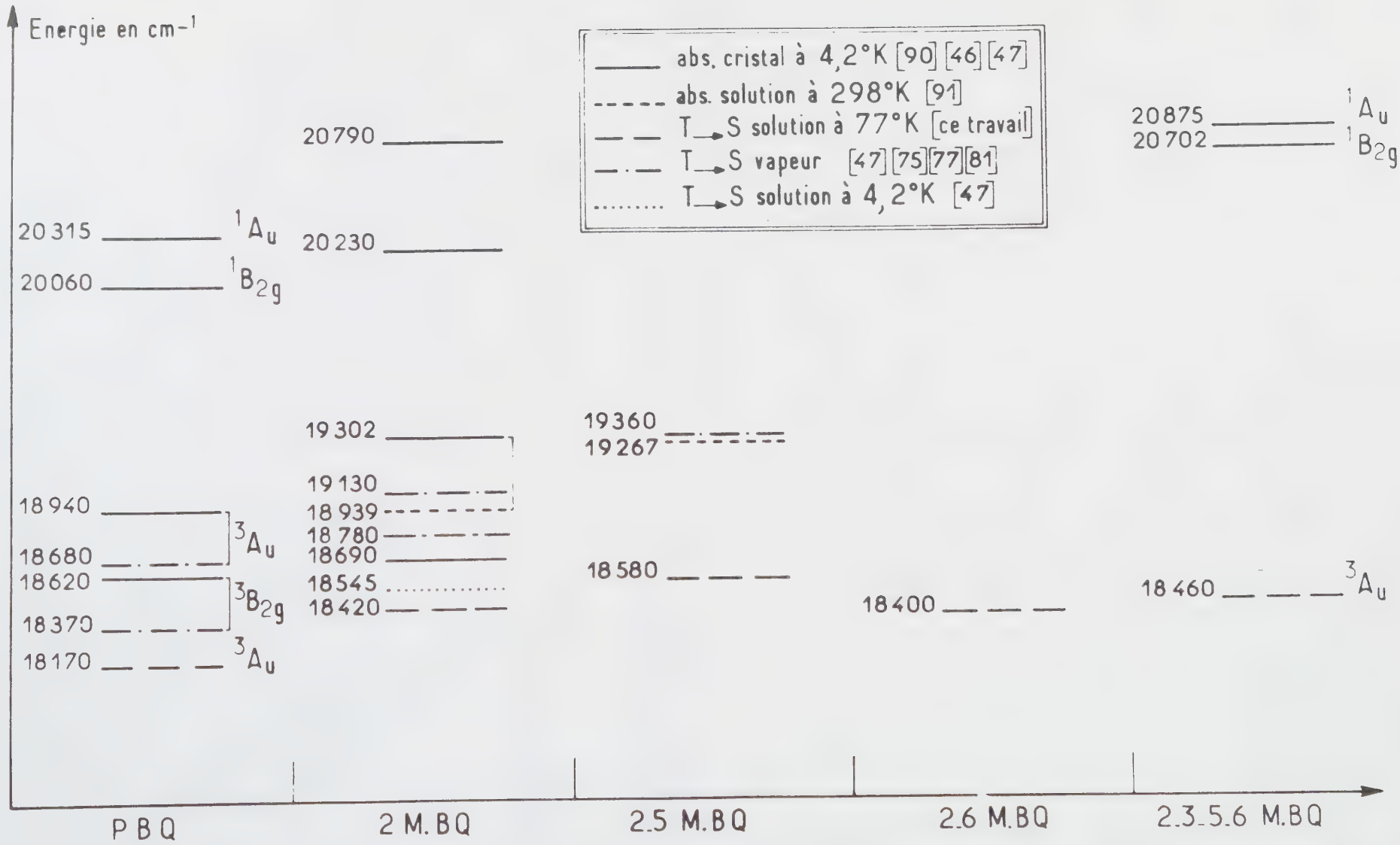


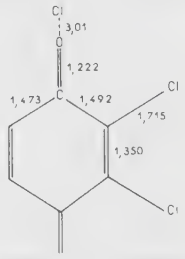
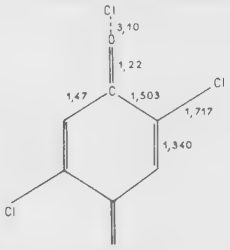
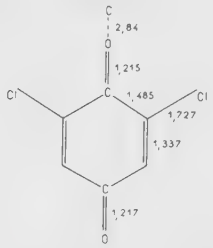
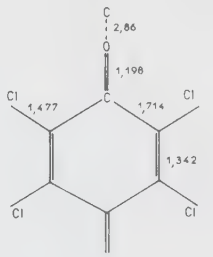
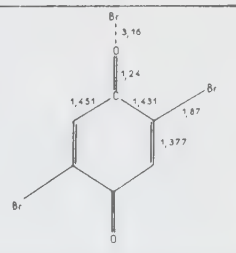
Fig. III, 21 - Positions des premiers niveaux singulets et triplets $(n.\pi^*)$ des composés méthylés de la Parabenzoquinone

3EME PARTIE : LES COMPOSES HALOGENES DE LA PBQ

I - GEOMETRIE DE LA MOLECULE

Notre étude comprend les composes halogénés groupés dans le tableau suivant :

Tableau III, 19

Composés	Système	Dimension de la maille A°	nb. moles par maille	Dimensions
PBQ	monoclinique	a = 7,1 ; b = 6,1 c = 5,8 ; = 101°28'	2	Voir 1ère partie I,A
2,3Cl.BQ (92)	quadratique	a = b = c = 5,65	4	
2,5Cl.BQ (92)	monoclinique	a = 10,1 b = 5,5 c = 6 β = 92° 14'	2	
2,6Cl.BQ (94) (92)	monoclinique	a = 9,04 b = 5,25 c = 16, 21 β = 118°	4	
2,3,5,6Cl.BQ (95)	monoclinique	a = 8,7 b = 5,75 c = 8,6 β = 105° 51'	2	
2,5Br.BQ (92)	monoclinique			

Signalons le récent travail de REES (108) où sont complètement déterminées les structures moléculaires de ces composés.

L'étude aux Rayons X des dérivés halogénés montre que le squelette carboné est plan comme dans le cas de la PBQ (4) et que les atomes halogénés ne sortent que très légèrement du plan (92) (95).

Nous supposerons que dans l'état excité ces molécules gardent la symétrie de l'état fondamental.

Rappelons que nous avons donné le groupe de symétrie de ces molécules dans le tableau III, 6.

II - FREQUENCES DE VIBRATIONS (I.R. ET RAMAN) DES COMPOSES HALOGENES DE LA PBQ

On trouve dans le mémoire de PRICHARD (14) un tableau où sont reportées les fréquences des vibrations fondamentales I.R. non seulement de la PBQ, mais des 2,5 ; 2,6 et tétrachloro PBQ. Pour le composé tétrachloré on pourra se reporter à une publication de BARUAH (96). On trouve également des travaux théoriques (7) et expérimentaux (6, 7, 21, 88) concernant l'influence des substituants halogénés sur le comportement de la fréquence ν (C = C) et ν (C = O). Par suite de leur effet électronégatif, ces substituants augmentent le caractère et la fréquence de la double liaison C = O en 1 663 cm^{-1} pour la PBQ. Cette fréquence est d'autre part dédoublée à cause de la dissymétrie des 2 C = O dans la 2,6 dichloro parabenzoquinone.

III - ABSORPTION DES COMPOSES HALOGENES DE LA PBQ

A/ Travaux antérieurs (Tableau III, 20)

1 - Vapeur (37) (98)

Les spectres présentent une très grande analogie de structure vibrationnelle avec le spectre de la PBQ.

Dans le domaine visible les bandes deviennent diffuses et la structure fine qu'on observait sur la PBQ disparaît.

A partir de la symétrie, on peut prévoir que la transition $B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ interdite pour la PBQ le reste pour les dérivés possédant un centre de symétrie comme la 2,5 et la tétrachloro parabenzoquinone ; on explique ainsi la faible intensité de ces spectres et l'absence de toute structure.

L'augmentation de l'intensité de la bande (0 - 0) et la diminution de l'activité de la fréquence observée entre 320 et 420 cm^{-1} quand le nombre des substituants chlorés augmente, s'expliquent par le fait qu'en passant dans l'état excité, la molécule subit une déformation géométrique d'autant plus faible qu'elle comporte plusieurs substituants.

2 - Cristal : absorption à 4,2° K (97)

(a) - L'étude à basse température de l'absorption dans la région visible a permis d'obtenir une meilleure structure qu'à l'état de vapeur et de distinguer les états voisins $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ qui sont d'autant plus rapprochés que la température est plus élevée.

(b) - L'augmentation de la fréquence de valence ν(C = O) observée à 1 020 cm^{-1} pour la PBQ suggère qu'avec ces dérivés le faible caractère $\pi\pi^*$ dans l'état $B_{2g}(n\pi^*)$ est renforcé par le nombre de substituants. Cette hypothèse

Tableau III, 20 TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS A L'ABSORPTION DES COMPOSES CHLORES DE LA PBQ
(Fréquences observées en cm^{-1})

	TRANSITIONS VISIBLES Cristal à 4,2° K (97)														TRANSITIONS U.V. Vapeur (37) (38) (98)					
	$^3A_u(n\pi^*) \leftarrow A_g$						$A_u(n\pi^*)$, $B_{2g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$								$B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$		$B_{2u}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$				
PBQ	(0-0) 18620						(0-0) 20061	sym. B_{2g}						1090	(0-0) 32800	440	(0-0) 41330	385		720 ?	1540 ?
2,3Cl.BQ	18556	432	873	1003	1152	1213	21003	A'(B_{2g})	21				475 νC-Cl	1230	27600	380	39990	385		830	1550
2,5Cl.BQ	18546	433	890				21301	$B_1(B_{2g})$	213	422	463	612	822	1240	28200	str.	38495	320	490	770	1445
2,6Cl.BQ	18330	352	999				20310	$A_2(B_{2g} + A_u)$	202	339	376	471	1028	1070 1190	28000	370	37970	360	500	870	1450
							22100							1210							
2,3,5,6Cl.BQ							21215	$A_u(A_u)$	112 νC-Cl	247	314				26000	str.	36115	325	480	790	1540
							21997	$B_g(B_{2g} + B_{1g})$	111	174	330	664									

⇓ $\nu C = 0$ ⇓ βCycle ⇓ βCycle ⇓ $\nu C = 0$ ou $\nu C = C$

( ) Etats excités correspondants de la PBQ

est confirmée d'après SAHY (97) par l'apparition dans la première transition de la PBQ tétrachlorée de la fréquence 314 cm^{-1} qu'on trouve également dans la transition $\pi^* \leftarrow \pi$ et par le fait que la deuxième transition dérive d'un mélange des 2 caractères $B_{2g}(n\pi^*)$ et $B_{1g}(\pi\pi^*)$ de la PBQ.

3 - En solution

L'étude des effets des solvants s'ajoutant à celle des substituants permet de fixer dans certains cas le caractère $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$ des états excités. C'est principalement ce but que se sont proposés les auteurs dont on donne un résumé bibliographique dans le tableau III, 21.

Solvants ↓ / composés →	2,3Cl.BQ	2,5Cl.BQ	2,6Cl.BQ	2,3,5,6Cl.BQ	2,5B. BQ	2,3,5,6 B. BQ
$CHCl_3$		(51)	(51) (99)	(51)	(51)	(51)
Hexane		(51)	(51)	(51)	(51)	(51)
Heptane		(91)				

4 - Résumé des travaux théoriques antérieurs

ORGEL a identifié les transitions $n\pi^*$ (65) et $\pi\pi^*$ (100) et a prévu comme STEVENSON (99 ; 101) les perturbations dues aux solvants dans les bandes observées en 35 000 et 40 000 cm^{-1}.

D'après STEVENSON la transition $B_{1g}(n\pi^*) \leftarrow A_g$ (35 000 cm^{-1}) est interdite pour toutes les molécules possédant un centre de symétrie et permise pour les autres. Rappelons que pour les composés méthylés nous avons utilisé les résultats des calculs des forces des bandes et les avons comparés à nos propres mesures (Tableau III, 13).

LEIBOVICI (68) en exploitant les résultats expérimentaux de l'effet des substituants sur la première transition π-π^* en a déduit le déplacement de bandes de la transition n-π et de la deuxième transition π-π^*. Le calcul prévoit un déplacement faible qui augmente quand on passe du dérivé monométhylé au monochloré et au monobromé.

B/ Présent travail

1 - Analyse des résultats expérimentaux

Nous reportons dans le tableau III, 22 ... III, 28 les fréquences des maxima et l'intensité des bandes déduites des spectres (Fig. III, 22 ..... III, 29).

La bande dans le visible au voisinage de 22 200 cm^{-1} (450 nm) qui apparaît structuré dans quelques solvants, devient de plus en plus large et confondue avec la bande centrale à 30 300 cm^{-1} (330 nm) pour les tétrasubstitués de sorte que les trois systèmes de bandes de la PBQ se réduisent à deux pour ces composés (Tableau III, 25 et Fig. III, 25).

Tableau III, 22 LA 2,3 DICHLORO PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° k)

Transitions-Solvants ↓ →	Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
T(nπ*) ←------- S					560	0,07	540	0,70		
S(nπ*) ←------- S	475	0,90	475	0,76	475	0,78				
	460	1,06								
	450	1,26	446	1,10	445	1,26	445	1,44		
	437	1,36								
	430	1,44	425	1,28	420	1,50				
S(ππ*) ←------- S	344	3,34	345	3,80	345	3,70	340	3,10	350	3,70
S(ππ*) ←——— S					290 (Ep)	3,04	290 (Ep)	2,95	290 (Ep)	3,07
	256	4,13			257	4,20			262	4,20
			263	4			255	4,02		
	250	4,20			249	4,23			255	4,30

Concentration : $10^{-5} \leq C \leq 510^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 5 ; 2 ; 1 cm

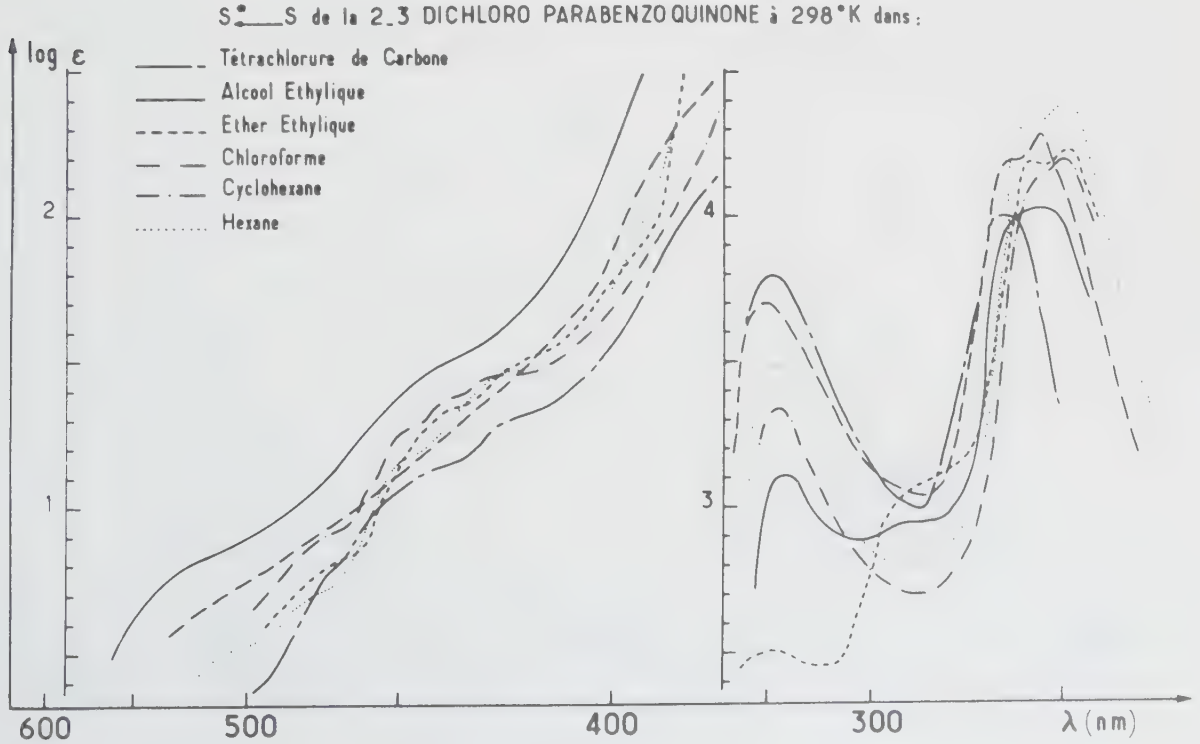


Fig. III, 22

Tableau III, 23 LA 2,5 DICHLORO PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

Transitions ↓ / solvants →	Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
S(nπ*) ←------- S	445	0,76	425	1,30	440	1,25	440	1,25	440	1,06
	419	0,92			415	1,52				
	398	0,91								
S(ππ*) ←------- S	323	2,45	330	2,56			340	2,60	335	2,43
			305 (Ep)	2,52					300 (Ep)	3,72
S(ππ*) ←——— S	266	4,28	273	4,28	267	4,40	267	4,40	274	4,40
			266	4,84	263	4,30	257	4,21	266	4,26

Concentration : C ≃ $0,5 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 5 ; 2 ; 1 cm

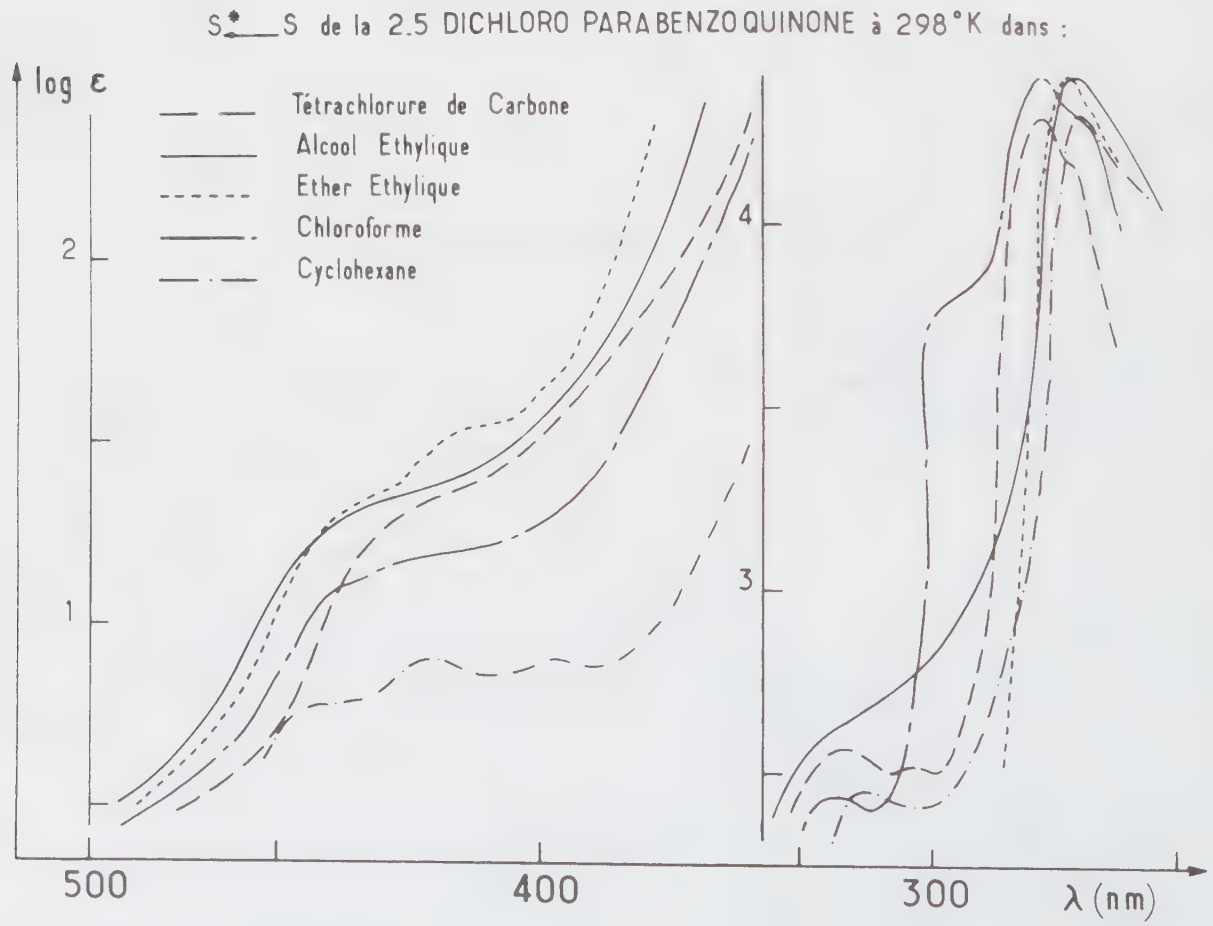


Fig. III, 23

Tableau III, 24 LA 2, 6 DICHLORO PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

Transitions ↓ / Solvants →	Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
$S(n\pi^*) \leftarrow S$	465	1,72	465	1,40	460	1,04				
	435	2	436	1,74	430	1,30			450	1,12
	410	2,30	410	1,85	410	1,42				
$S(\pi\pi^*) \leftarrow S$	330	2,80	335	2,76	330 (Ep)	2,53	335	2,74	340	2,80
$S(\pi\pi^*) \leftarrow S$	268	4,27	274	4,10	265	4,40	270	4,24	274	4,36

Concentration : $10^{-5} \leq C \leq 0{,}510^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 5 ; 2 ; 1 cm

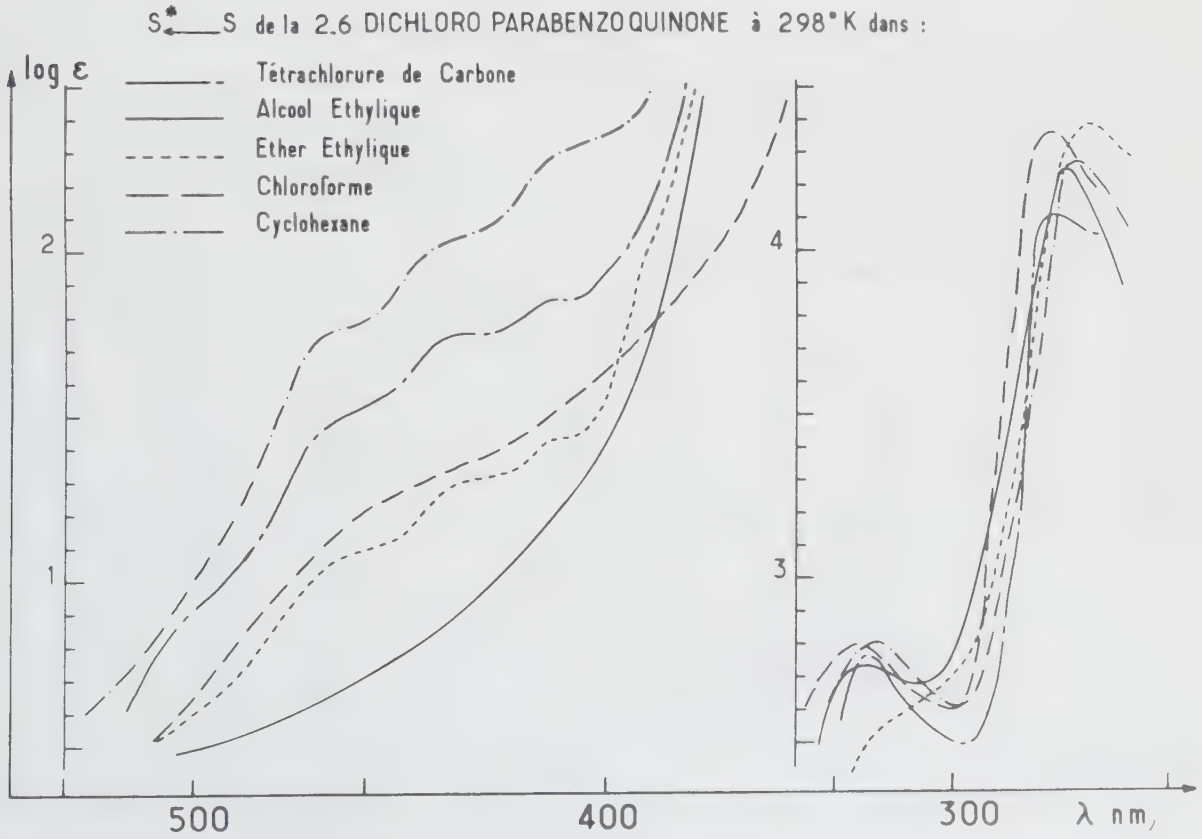


Fig. III, 24

Tableau III, 25 LA TETRACHLORO PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

Solvants	Cyclohexane		CCl_4		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	logε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
A_u / B_{1g} / B_{2g} ($\pi\pi^*$) <------ A_g	363	2,50	362	2,40	365	2,40	372	2,43
B_{2u} ($\pi\pi^*$) <------ A_g	289	4,30	291	4,38	288	4,14	290	4,36
	281	4,32			284	4,10	281	4,37

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 510^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule:5;2;1cm

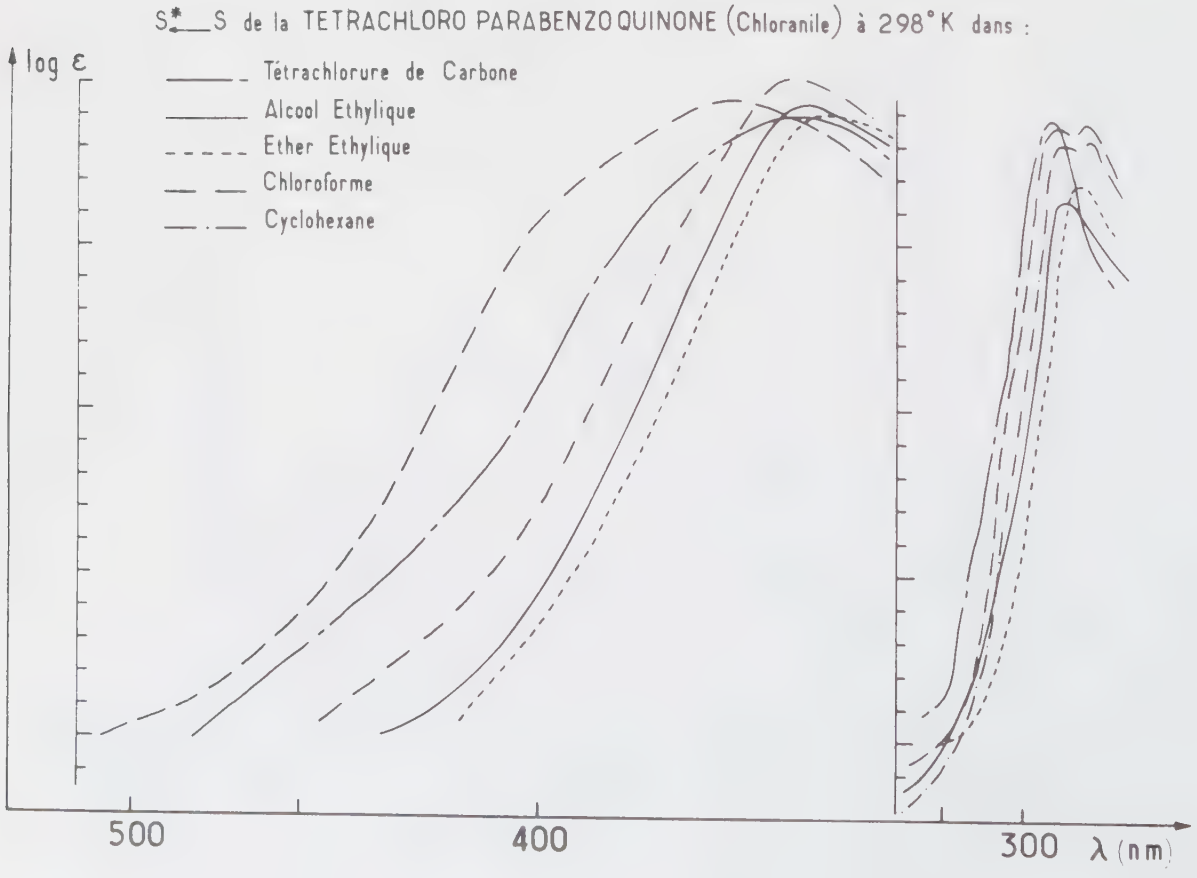


Fig. III, 25

Tableau III, 26 LES COMPOSES CHLORES DE LA PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° k en solution dans le chloroforme)

Transitions	PBQ		2,3Cl. BQ		2,5Cl. BQ		2,6Cl. BQ		2,3,5,6 CL. BQ	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
$A_u, B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow A_g$	450 435 410	1,20 1,26 1,20			440	1,06	450	1,12	372	2,43
$B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$	290	2,55	350	3,7	335	2,43	340	2,80		
$B_{2u}(\pi\pi^*) \longleftarrow A_g$	250	4,40	262 255	4,20 4,30	274 266	4,40 4,25	274	4,36	290 281	4,36 4,37

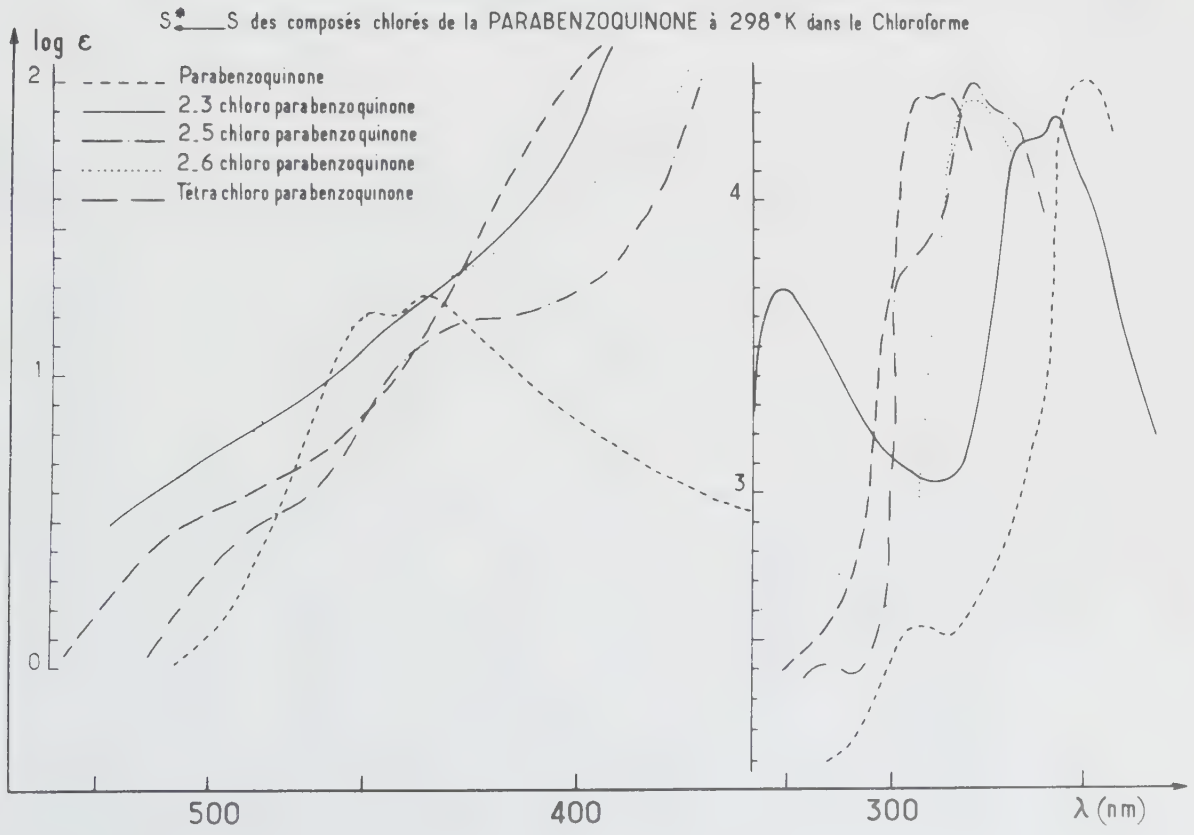


Fig. III, 26

Tableau III, 27 LES COMPOSES BROMES DE LA PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K)

2,5 DIBROMO PBQ								TETRABROMO PBQ							
Hexane		CCl_4		Ethanol		$CHCl_3$		Hexane		CCl_4		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
450	1,60	450	1,80	440	1,30	440	1,37	378 (large)	2,45	384 (large)	2,30	380 (large)	2,15	395 (large)	2,50
425	1,74	425	1,84												
332	2,54	340	2,50	340 (Ep)	3,14	355	2,40	307	4	308	4,47	305	4	315	4,2
282	4	285	4,06	285	4,20	285	4,20	250	4,10	258	3,74	250	3,78	248	3,30(?)

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 0,5\,10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 2 ; 1 cm

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 5 ; 2 ; 1 cm

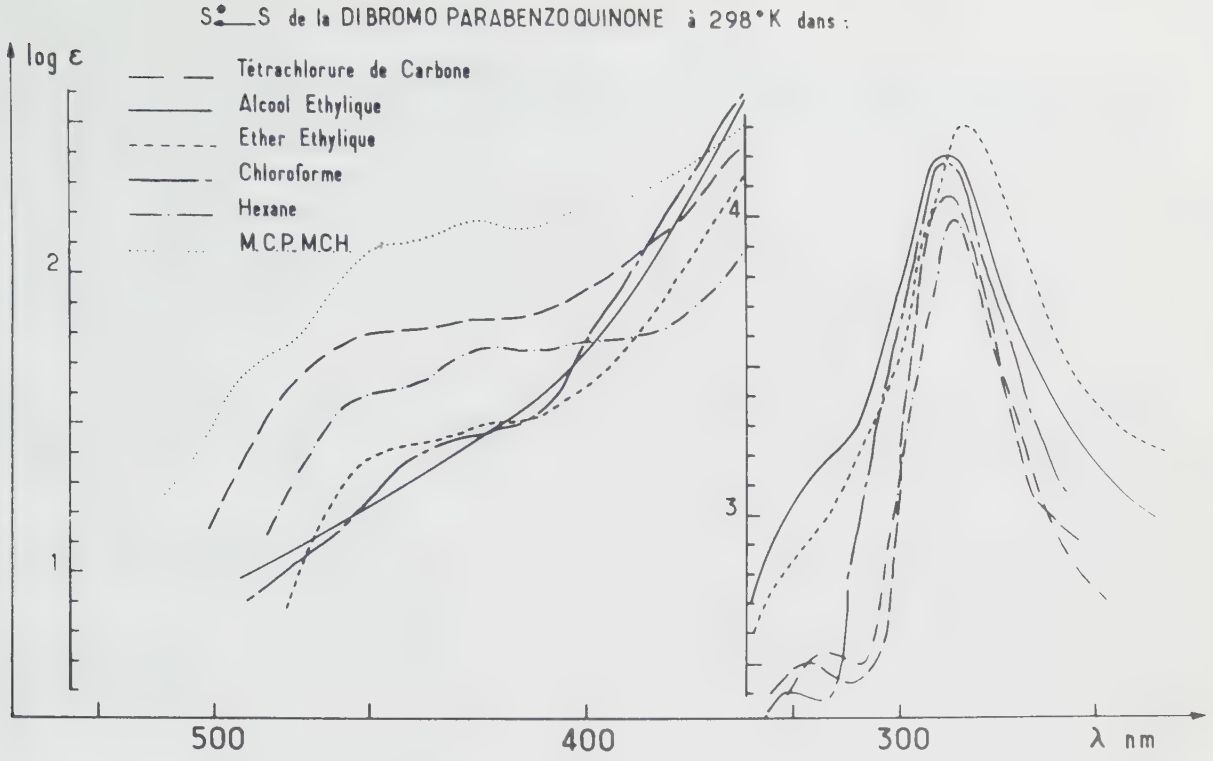


Fig. III, 27

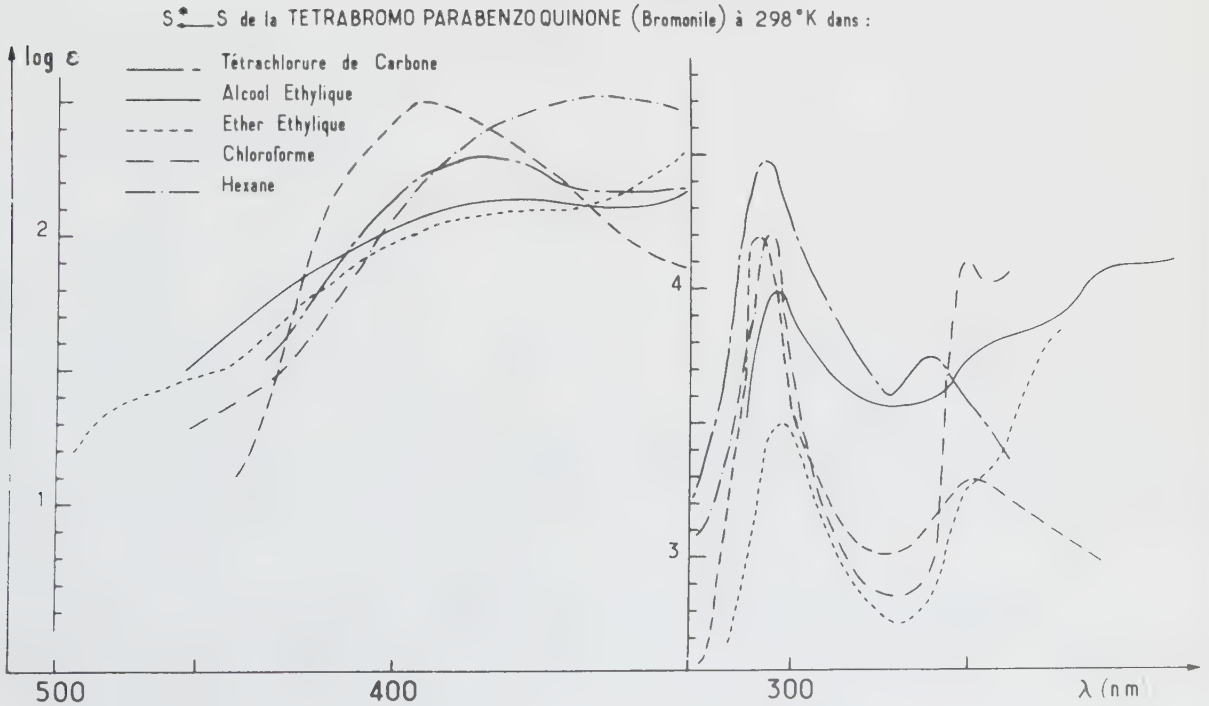


Fig. III, 28

Tableau III, 28 — LES COMPOSES BROMES DE LA PARABENZOQUINONE
(Absorption à 298° K en solution dans le chloroforme)

Transitions	PBQ		2,5Br. BQ		2,3,5,6Br. BQ	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
$A_u\ B_{2g}(n\pi^*) \leftarrow\!\!- A_g$	450 435 410	1,20 1,26 1,20	440	1,37	395 ($n\pi^* + \pi\pi^*$)	2,50
$B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow\!\!- A_g$	290	2,55	355	2,40		
	250	4,40	285	4,20	315 248	4,20 3,30 (?)

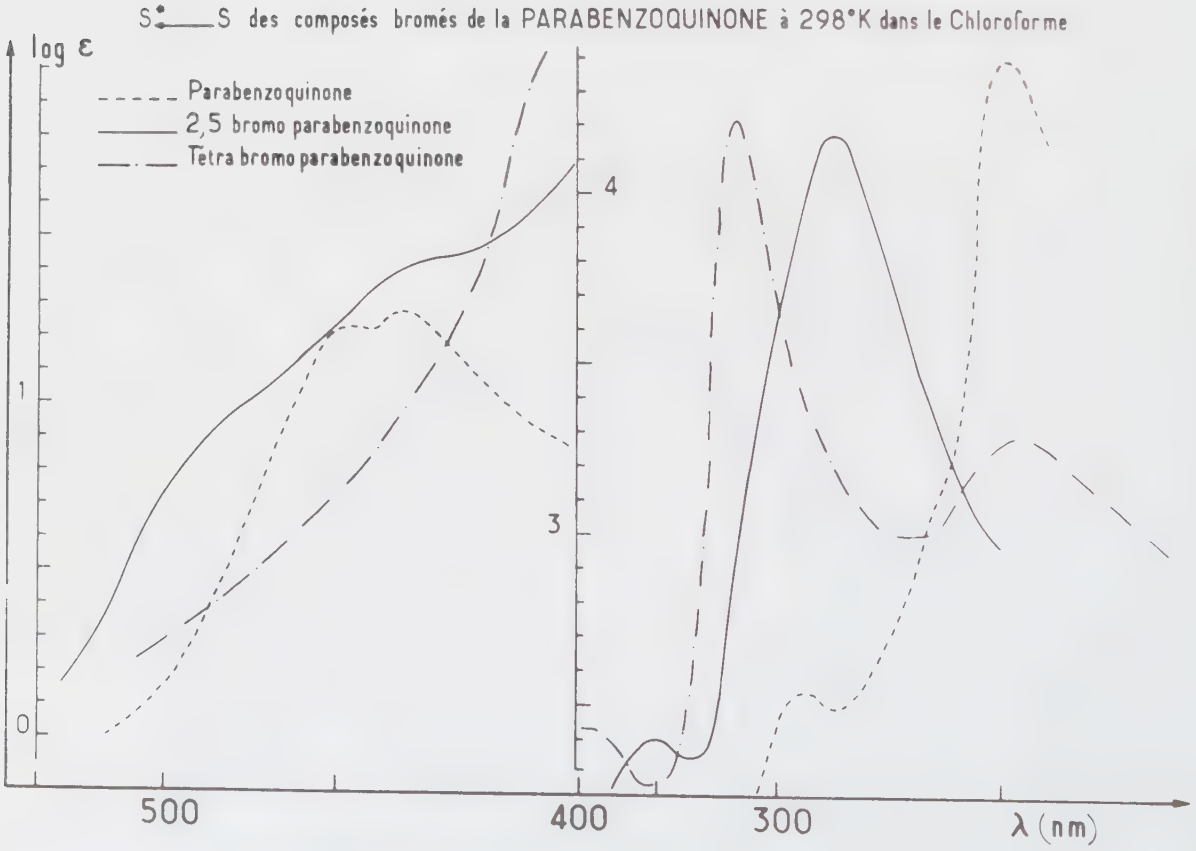


Fig. III, 29

Il en résulte une difficulté dans l'étude de l'effet des solvants à polarité différente sur le déplacement de cette bande. Par contre le déplacement bathochrome dû aux solvants polaires reste perceptible pour les deux systèmes de bandes U. V.

Comme pour la 2 méthyl PBQ, on observe une augmentation d'intensité de la bande centrale en 30 000 cm^{-1} (330 nm) pour la 2,3 chlorée PBQ et les deux composés tétrachlorés et tétrabromés de la PBQ, de sorte que pour ces composés la bande à 450 nm est masquée par la bande centrale.

Dans les tableaux III, 26, 28 on peut suivre le déplacement des bandes de la PBQ en fonction du nombre des substituants chlorés et bromés; on constate un léger effet hypsochrome de bandes $n\pi^*$ et un effet bathochrome sur les deux bandes ultra-violettes.

2 - Discussion

L'effet des solvants permet d'identifier les deux bandes U. V. à des transitions $S^*(\pi\pi^*) \leftarrow S$ pour la 2,3 et les tétrasubstitués de la PBQ, alors que la bande dans le visible voit son caractère évoluer de l'état $n\pi^*$ à un mélange $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$.

L'augmentation avec le nombre des substituants de l'intensité de la bande visible $S^*(n\pi^*) \leftarrow S$ traduit un mélange $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ lié à l'effet additif des substituants.

Tableau III, 29 Evolution de la force de bande de la transition $B_{1g}(\pi\pi^*) \leftarrow A_g$ des composés chlorés de la PBQ

	log ε ($CHCl_3$)	f (110) ($CHCl_3$)
2,3Cl.BQ	4,2	2,68
2,6Cl.BQ	2,80	1,02
PBQ	2,55	0,74
2,5Cl.BQ	2,43	0,52
2,3,5,6B.BQ	2,43	0,55

La variation de l'intensité de la bande (330 nm) est en accord avec les résultats du calcul de STEVENSON (110) qui fait intervenir un effet additif des substituants en position 2 et 3 et un effet soustractif des substituants en 2,5 et 2,6.

IV - LUMINESCENCE DES COMPOSES HALOGENES DE LA PBQ

A/ Travaux antérieurs

A l'état de vapeur et en présence d'un courant de vapeur de benzène JAYSWAL et SINGH (77) puis SINGH (81) et récemment Mmes LONGIN et LAMBERT (79) (102) ont également observé l'électroluminescence de quelques dérivés chlorés de la PBQ (Tableau III, 30). Nous ne trouvons dans la littérature aucune étude concernant l'émission des dérivés bromés.

B/ Notre étude sur la luminescence à 77° K des solutions des dérivés halogénés.

1 - Analyse expérimentale de nos résultats

Avec les dérivés chlorés, la structure vibrationnelle de nos spectres est moins prononcée qu'avec la PBQ ; les spectres les plus nets ont été obtenus avec une excitation centrée soit sur 436 nm soit sur 360 nm et à partir de solutions de concentration 10^{-2} mole l^{-1} dans l'éther éthylique pour la 2,3Cl.BQ dans l'éther propylique pour la 2,6Cl.BQ dans l'éthanol pour la 2,5 et la tétrachloro parabenzoquinone.

Les durées de vie dans l'état triplet des dérivés chlorés sont plus longues que celle des dérivés méthylés (Tableau III, 31). En conséquence, nous avons pu améliorer la pureté des spectres de phosphorescence de quelques uns de ces composés en utilisant le phosphoroscope Becquerel et augmenter leur intensité en augmentant l'étendue spectrale de l'excitation. Dans le tableau III, 30 nous reportons les résultats de nos mesures sur les dérivés chlorés et bromés en les comparant aux résultats antérieurs.

La phtotoluminescence de nos composés bromés est encore moins bien structurée que celle des composés méthylés ou chlorés et cela quelle que soit la fréquence excitatrice.

Avec la 2,5B.BQ en solution dans l'éther éthylique, le spectre est formé de bandes larges où on peut cependant mettre en évidence les fréquences 900 et 1 600 cm^{-1} (Fig. III, 32). Avec une solution de 2,3,5,6B. BQ dans l'éthanol, nous avons pu identifier la fréquence 1 200 cm^{-1} (β(C - H)) dans le système qui débute à 18 000 cm^{-1}. Nous reportons dans le tableau III, 31 les principales fréquences vibrationnelles en les comparant à celles obtenues avec les dérivés chlorés.

Dans le cas de la 2,3 et la 2,5 chlorée, on retrouve les principales fréquences de la PBQ mise à part la fréquence 1 660 cm^{-1} du C = O. Par contre les fréquences caractéristiques de la PBQ ne se retrouvent que difficilement dans les autres halogénés, si ce n'est la fréquence en 1 600 cm^{-1} qu'on peut attribuer à ν(C = O)(1 660 cm^{-1} dans la PBQ). Dans tous les cas on retrouve la fréquence C - X au voisinage de 1 000 cm^{-1}.

Les variations des spectres d'absorption quand on passe de la PBQ aux dérivés halogénés se retrouvent sur les émissions à partir des triplets de plus basse énergie.

Tableau III, 30 LES COMPOSES CHLORES DE LA PARABENZOQUINONE
(Emission T → S en solution à 77° K, comparée à la vapeur)

2,5Cl.BQ			2,3Cl.BQ - 2,5Cl.BQ		2,6Cl.BQ			2,3,5,6Cl.BQ			Attributions
Vapeur			(Eth. propyl.)	(Ethanol)	Vapeur	(Eth. propyl.)		Vapeur	(Ethanol)		
(75) (81)		(79)	νcm^{-1}	$\Delta\nu\ cm^{-1}$	(79)	νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	(79)	νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	
	19 200 cm^{-1}		18 454 (ff)	(0 - 0)	18 450 cm^{-1}			19 485	(19 360)	(0 - 0)	(0 - 0)
266	238				272						β(Cycle)
514	470		17 950 (fff)	500	367						β(C = O)
								685(?)			
752	571		17 750 (ff)	760	723	17 600					ν(C - C) Ring breath.
1 007	1 042		17 380 (f)	1 070	1 140				18 300(ff)	1 060	ν(C - Cl)
1 226			17 150(f)	1 300							β(C - H)
						16 000					
			15 900	2 x 1 300							
			14 650	3 x 1 300		14 500					
	1 690				1 620		1 600		14 700 (F)	1 600	ν(C = O)
									16 080 (m)	2 x 1600	
									14 520 (F)	3 x 1600	

Pour la vapeur, on donne la fréquence de la raie (0 - 0) et les $\Delta\nu$ en cm^{-1} observés.

Tableau III, 31 LES COMPOSES HALOGENES DE LA PARABENZOQUINONE
(T → S en solution à 77° K ; fréquences observées en cm^{-1}

BQ	2,3Cl.BQ 2,5Cl.BQ	2,6Cl.BQ	2,3,5,6Cl.BQ	2,5B.BQ	2,3,5,6B.BQ	Attribution
(Naphtalène)	(Et. propyl.) (Ethanol)	(Et. propyl.)	(Ethanol)	(Et. Ethyl.)	(Ethanol)	
18 170	18 450		(19 300)			0 - 0
470						
	500			(Bandes larges)	(Bandes larges)	β(C = O)
780	760					ν(C - C) Ring breat
	1 070		1 060	900		ν(C - X)
1 370	1 300					
					1 200	β(C - H)
1 660		1 600	1 600	1 600		ν(C = O)
		Durée de vie en secondes				
$4\ 10^{-5}$	$3\ 10^{-4}$; $4\ 10^{-3}$	$4\ 10^{-4}$	$> 6\ 10^{-3}$	$5\ 10^{-4}$	$> 5\ 10^{-3}$	

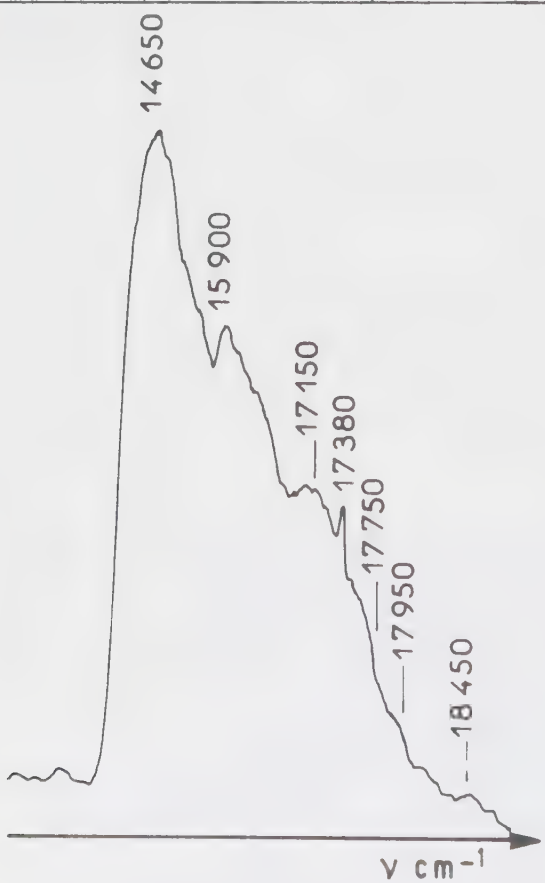


Fig. III, 30
T → S à 77° K de la 2,3Cl.BQ en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'Ether propylique ; $\lambda_{Hg} > 310$ nm

Fig. III, 31
T → S à 77° K de la 2,6Cl.BQ en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'Ether propylique $\lambda_{Hg} = 360$ nm

Fig. III, 32

T → S à 77° K de la 2,3,5,6Cl.BQ en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'éthanol ; λ_{Hg} = 360 nm

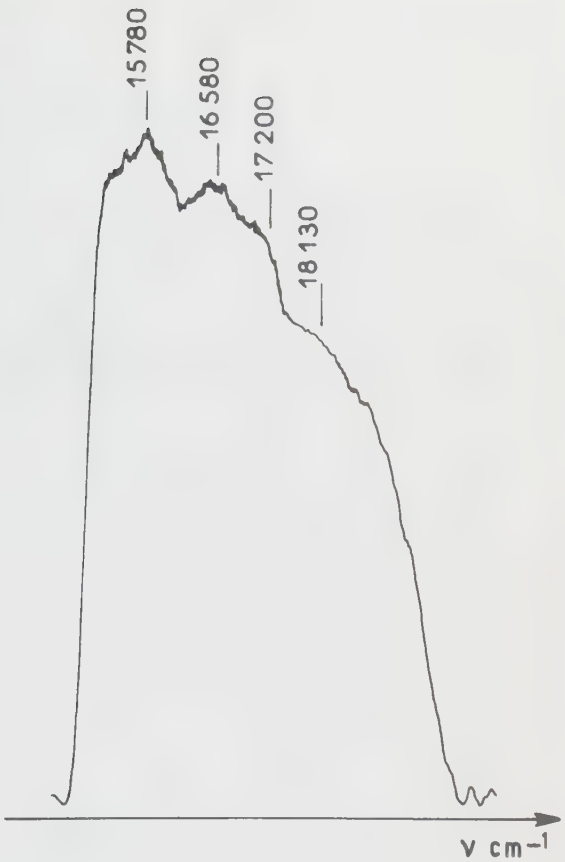


Fig. III, 33

T → S à 77° K de la 2,5Br.BQ en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'éther éthylique λ_{Hg} = 436 nm

Comme le laissent prévoir les résultats d'absorption, on doit vérifier que la nature $n\pi^*$ du triplet le plus bas doit évoluer progressivement vers un caractère $\pi\pi^*$ plus prononcé. En effet, lorsqu'on passe de la PBQ aux dérivés chlorés on remarque d'abord que la nature et la structure du spectre d'émission sont profondément modifiées puisqu'ils deviennent plus intenses et que les bandes sont plus diffuses. L'augmentation de la durée de vie de l'état triplet et la diminution de l'activité de la fréquence C = O confirment l'évolution vers un caractère $\pi\pi^*$ de l'état triplet de plus basse énergie.

B I B L I O G R A P H I E

III - LES PARABENZOQUINONES

(1) J.M. ROBERTSON ; Proc. Royal Soc. London, A 150, 106, 1935
(2) C.A. COULSON ; Trans. Faraday Soc. 42, 106, 1946
(3) S.M. SWINGLE ; J. Am. Chem. Soc. 76, 1409, 1954
(4) J. TROTTER ; Acta Cryst. 13, 86, 1960
(5) J. GAULTIER ; Thèse Bordeaux 1966
(6) M.L. JOSIEN, J. DESCHAMPS ; J. Chim. Phys. 52, 213, 1955
(7) J. DESCHAMPS , Thèse Bordeaux 1956
(8) H. KOHLRAUSH ; Sitzber. Akad. Wiss. Wein 146, 213, 1913
(9) H. STAMMREICH, R. FORNERIS ; Z. Naturfosch. 7a, 756, 1952
(10) D.K. BRIDGE ; Trans. Faraday Soc. 53, 295, 1966
(11) J. CLAVERIE ; Thèse Bordeaux 1960
(12) M. DAVIES, F.E. PRICHARD ; Trans. Faraday Soc. 59, 1248, 1963
(13) F.E. PRICHARD ; Spectrochim. Acta 20, 1283, 1964
(14) F.E. PRICHARD ; Spectrochim. Acta 20, 127, 1964
(15) E. CHARNEY, E. BECKER ; J. Chem. Phys. 42, 910, 1965
(16) E.D. BECKER, E. CHARNEY, T. ANNO ; J. Chem. Phys. 42, 942, 1968
(17) J. DESCHAMPS, M.F. LAFORE, J. ETCHEPARE, M. CHAILLET ; J. Chim. Phys. 67, 722, 1970
(18) H. STAMMREICH, TH. TEIXERAS ; SANS, J. Chem. Phys. 42, 920, 1965
(19) T. ANNO, A. SADO ; J. Chem. Phys. 42, 932, 1965
(20) M.L. JOSIEN, N. FUSON ; Bull. Soc. Chimique FRANCE 10, 389, 1952
(21) M. L. JOSIEN, J. DESCHAMPS ; J. Chim. Phys. 53, 885, 1956
(22) J.E. PURVIS ; J. Chem. Soc. 123, 1841, 1923
(23) L. LIGHT ; Z. Physik. Chim. 122, 414, 1926
(24) P.K. SESHAN ; Proc. Inc. Acad. Sci. 3 A, 172, 1936
(25) R.S. SINGH ; J. Sci. Research Banaras Hindus 8, 261, 1957
(26) R.S. SINGH ; Ind. J. Phys. 33, 376, 1959
(27) T. ANNO, A. SADO ; Bullet. Chem. Soc. Japan, 30, 168, 1957
(28) T. ANNO, A. SADO, I. MATUBARA ; J. Chem. Phys. 26, 967, 1957
(29) T. ANNO, A. SADO ; J. Chem. Phys. 32, 1602, 1960
(30) T. ANNO, A. SADO ; J. Chem. Phys. 32, 1611, 1960
(31) A. SADO ; Bull. Chem. Soc. Japan ; 35, 1514, 1962
(32) A. SADO ; Bull. Chem. Soc. Japan ; 35, 1520, 1962
(33) J.M. HOLLAS ; Spectrochim. Acta 20, 1563, 1964
(34) J.M. HOLLAS , L. GOODMAN ; J. Chem. Phys. 43, 760, 1965
(35) J.C.D. BRAND ; Trans. Faraday Soc. 50, 431, 1954
(36) J.W. SIDMAN ; J. Am. Chem. SOc. 78, 2363, 1956
(37) H.P. TROMMSDORFF ; Thèse 3ème Cycle Grenoble 1968
(38) H.P. TROMMSDORFF, J. KAHANE-PAILLOUS ; C. R. Acad. Sci. Paris 2623, 818, 1 966
(39) J.D. FIXL, E. SCHAUENSTEIN ; Monatsh. 81, 859, 1950
(40) J.D. FIXL, E. SCHAUENSTEIN ; Monatsh. 45, 4136, 1951
(41) J.C.D. BRAND, T.H GOODMAN ; Trans. Faraday Soc. 53, 295, 1957
(42) S. NAGAKURA, A. KUBOYAMA ; J. Chem. Soc. Japan 74, 499, 1953
(43) H.P. TROMMSDORFF ; Chem. Phys. Lett . 1, 214, 1967
(44) H.P. TROMMSDORFF ; Chem. Phys. Lett . 10, 176, 1971
(45) H.P. TROMMSDORFF, D. MENTZAFOS; Chem. Phys. Lett. 10, 569, 1971
(46) M. KOYAMAGI, Y. KOGO, Y. KANDA ; J. Mol. Spectry 34, 450, 1970
(47) M. KOYAMAGI, Y. KOGO, Y. KANDA ; Mol. Phys. 4, 747, 1971

(48) HARTLEY, DOBBIE, LANDER ; Brit. Assoc. Rept. 126, 1903
(49) L. LIGHT ; Z. Phys. Chem. 122, 414, 1926
(50) L.C. ANDERSON ; J. Chem. Soc. 55, 2094, 1933
(51) E.A. BRAUDE ; J. Chem. Soc. 68, 490, 1945
(52) H. HARTMANN, E. LORENZ ; Z. Naturforsh. 7a, 360, 1952
(53) S. NAGAKURA, A. KUBOYAMA ; J. Am. Chem. Soc. 76, 1003, 1954
(54) V.W. FLAIG, TH. PLOETZ, A. KÜLLMER ; Z. Naturf. 10b, 668, 1955
(55) V.W. FLAIG, J.C. SALFELDI ; Ann. Chem. Detch. 618, 117, 1958
(56) J.C.D. BRAND, T.H. GOODMAN ; Trans.Faraday. Soc. 53, 295, 1957
(57) B. POQUET ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1958
(58) A. KUBOYAMA ; Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1027, 1960
(59) Y. KANDA, H. KASEDA, T. MATUBARA ; Spectrochim. Acta 20, 1387, 1964
(60) J. ARRIAU ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1968
(61) H.L. Mc MURRY ; J. Chem. Phys. 9, 231, 1941
(62) V. COLD ; Trans. Faraday Soc. 46, 109, 1950
(63) M. OKUDA ; J. Chem. Phys. 25, 1083, 1956
(64) H. KON ; Bullet. Chem. Soc. Japan 28, 275, 1955
(65) L.E. ORGEL ; J. Chem. Soc. 121, 1955
(66) A. JULG, J.C. BERY, M. BONNET ; Tetrahedron 20, 2237, 1964
(67) M. KELSINGER ; Théoret. Chim. Acta 5, 251, 1960
C. LEIBOVICI, J. DESCHAMPS ; C.R. Acad. Sc. 261, 5487, 1965
(68) C. LEIBOVICI, J. DESCHAMPS ; Theoret. Chim. Acta 4, 321, 1966
C. LEIBOVICI ; Thèse Bordeaux 1967
(69) A. JULG ; J. Chem. Phys. 54, 493, 1957
(70) I. JANO ; C.R. Acad. Sc. 261, 103, 1965
(71) A. KUBOYAMA ; Govt. Chem. Ind. Res. Tokyo 59, 347, 1964
(72) W.H. EBERHARDT, H. RENNER ; J. Mol. Spectry. 6, 483, 1961
(73) H. SCHULER ; Spectrochim. Acta 4, 85, 1950
(74) M.G. JAYSWALL, R.S. SINGH ; Ind. J. Pure and Appl. Phys. 2, 358, 1964.
(75) M.G. JAYSWALL, R.S. SINGH ; J. Mol Spectry 17, 6, 1965
(76) M.G. JAYSWALL, R.S. SINGH ; Spectrochim. Acta 21, 1597, 1965
(77) M.G. JAYSWALL, R.S. SINGH ; Proc. Int. Conf. Lumin. 357, 1966
(78) P. LONGIN ; C.R. Acad. Sc. Paris 271 B, 292, 1970
(79) A.M. LAMBERT ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1971
(81) R.S. SINGH ; Ind. J. Pure Appl. Banaras Hindu 6, 91, 1968
(82) A.H. FRANCIS ; P.H.D. Univ. Michigan 1969
(83) G. BRIEGLEB, W. HERE, P. WOLF ; Spectrochim. Acta 25, 39, 1969
(84) W. HERE, P. WEIS ; Chemical Physical Letters 7, 276, 1971
(85) H.P. TROMMSDORFF, D. BORDEAUX, D. MENTZAFOS ; C.R. Acad. Sc. Paris 271 C, 45, 1970
(86) D. RABINOVICH, G.M.J. SHMIDT ; J. Chem. Soc. (B) 127, 1967
(87) D. RABINOVICH, G.M.J. SHMIDT, E. UBELL ; J. Chem Soc. (B) 131, 1967
(88) M.L. JOSIEN, N. FUSON, J.M. LEBAS, T.M. GREGORY ; J. Chem. Phys. 21, 331, 1953
(89) H.P. TROMMSDORFF, D. MENTZAFOS ; Chem. Phys. Lett. 10, 176, 1971
(90) H.P. TROMMSDORFF, D. MENTZAFOS ; Chem. Phys. Lett. 10, 569, 1971
(91) A. KUBOYAMA ; Bull. Chem. Soc. Japan 35, 295, 1962
(92) B. REES, R. HASER, R. WEISS ; Bull. Soc. Chim. France 2568, 1966
et Thèse Strasbourg 1969
(93) M. SCHVOERER ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1970
(94) H.P. TROMMSDORFF ; Cong. Europ. Mol. Spectry. LIEGE 1969
(95) S.S.C. CHU, G.A. JEFFREY et T. SAKURAI ; Acta Cryst. 15, 661, 1962
(96) G.D. BARUAH, S.N. SINGH, M.G. JAYSWALL ; Indian J. Pure Appl. Phys. 7, 280, 1969
(97) P. SAHY ; Thèse 3ème Cycle Grenoble 1968

(98) H.P. TROMMSDORFF, J. KAHANE-PAILLOUS ; Spectrochim. Acta 23, 1961, 1967
(99) P.E. STEVENSON ; J. Mol. Spectry 23, 191, 1967
(100) L.E. ORGEL ; Trans. Faraday, Society 52, 1172, 1956
(101) P.E. STEVENSON ; J. Mol. Spectry 17, 58, 1965
(102) P. LONGIN, A.M. LAMBERT ; C.R. Acad. Sc. 273 B, 599, 1971
(103) H.P. TROMMSDORFF ; J. Chem. Phys. (sous presse) rapporte les résultats de M.F. MERIENNE-LAFORE
(104) K.N. KLUMP ; Ph. D. Thesis Univ. Chicago 1968
(105) D.S. Mc CLURE ; Excitons, Manganons et phonons in molecular crystals p. 165, Cambridge University Press 1968.
(106) M. LAMOTTE, J. JOUSSOT-DUBIEN ; J. Chim. Phys. 66, 161, 1969
(107) D. MENTZAFOS ; Thèse 3ème Cycle Grenoble 1971
(108) B. REES ; Acta Cryst. B 26, 1292, 1298, 1304, 1970

CHAPITRE IV

LES NAPHTOQUINONES 1-4

Outre la naphtoquinone 1-4 (NQ 1-4), nous avons étudié les dérivés suivants : La 2 méthyl (2M. NQ 1-4), la 2,3 diméthyl (2,3M. NQ 1-4), la 2 chloro (2Cl. NQ 1-4), la 2,3 dichloro (2,3Cl. NQ 1-4), et la 2 bromo (2Br. NQ 1-4) naphtoquinone 1-4.

I - GEOMETRIE DES NAPHTOQUINONES 1-4

L'étude de la diffraction aux Rayons X montre que le cristal de naphtoquinone 1-4 appartient au système monoclinique avec quatre molécules par maille (a = 8,27, b = 7,76, c = 11,7 A°; β = 99°30') (1) et que la molécule est plane : les principales dimensions (d'après la référence (1)) sont reportées sur la Fig. IV,1 et leurs valeurs sont généralement en bon accord avec les prévisions théoriques (2) (36).

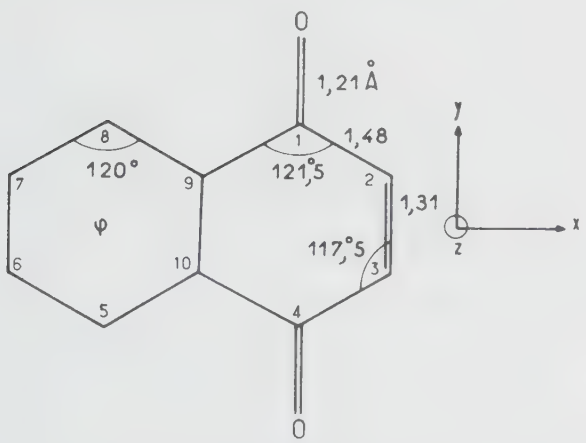


Fig. IV, 1

En partant des mêmes critères que pour la PBQ (diagramme moléculaire, résultats de l'absorption infra-rouge) on vérifie que les liaisons ont nettement le caractère de simple ou de double liaison pure (1) (2) (3) (4) (16) (36) et que l'indice de liaison I(C = C)est important puisqu'il est de l'ordre de 0,944 (3). La naphtoquinone 1-4 fait partie de la famille des quinones"vraies" à cause du noyau quinonique en bout de chaîne ; ce caractère s'affaiblit légèrement quand on passe de la PBQ à la NQ 1-4.

Dans la littérature, nous trouvon également une étude aux Rayons X des stru_tures de la 2,3M. NQ 1-4 (5) et de la 2,3Cl. NQ 1-4. La naphtoquinone 1-4 ainsi que ses dérivés 2,3 diméthylés et dichlorés appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} dont nous rappelons les éléments dans le tableau IV, 1. Dans la suite on supposera que cette symétrie se conserve à l'état excité.

II - FREQUENCES DES OSCILLATIONS FONDAMENTALES (RAMAN et I.R.)

Dans l'étude de l'absorption I.R. des naphtoquinones 1-4, les auteurs se sont principalement intéressés aux fréquences des vibrations C - H (6) ou C = O (7) ... (10) (3) (15) ; une analyse complète du spectre I.R. a été également donnée pour la NQ 1-4 (11) (12) (13) et pour la 2M. NQ 1-4 (14).

Tableau IV, 1 GROUPE DE SYMETRIE C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ(xy)	σ(xz)		
A_1	1	1	1	1	x	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	- 1	- 1	Rx	yz
B_1	1	- 1	- 1	1	z, Ry	xz
B_2	1	- 1	+ 1	- 1	y, Rz	xy

Comme dans le cas des PBQ, les substituants électronégatifs (halogénés) augmentent la fréquence de la vibration de valence du C = O, tandis que les substituants électropositifs (méthylés) la diminuent.

Notons également le dédoublement de cette fréquence par suite de l'introduction de substituants qui rompent la symétrie entre les deux groupements C = O. Pour faciliter l'interprétation vibrationnelle des spectres d'absorption et d'émission, nous avons reporté dans le tableau IV, 2 les fréquences de vibration et leur interprétation d'après un mémoire récent (13).

III - ETUDE DE L'ABSORPTION DES NAPHTOQUINONES 1-4

A/ Travaux antérieurs

1 - Cristal

En opérant comme il l'avait fait pour la PBQ sur un monocristal à 4° K et en lumière polarisée, SIDMAN a obtenu le spectre d'absorption de la NQ 1-4 (22) dans la région spectrale de 450 nm. Il l'a interprété comme la superposition de deux transitions S ($n\pi^*$) ← S de symétrie $^1B_2$, $^1A_2$ ← A_1 ayant pour origines 21 789 et 21 932 cm^{-1} et dues à la présence des deux groupements C = O. L'analyse vibrationnelle est trop incomplète pour qu'on puisse identifier les vibrations correspondantes.

2 - Vapeur

Succédant à une étude qualitative d'un spectre formé de quelques bandes visibles (17) (18), SINGH et coll.ont permis une meilleure analyse des spectres d'absorption relatifs à la naphtoquinone 1-4 et à son composé 2 méthylé (19) (21) (23) (24).

Tableau IV, 2 PREQUENCES IR ET RAMAN DE LA NQ 1-4

Mouvements de torsion (ν) et de déformation (β) dans le plan

Modes	Fréquences expérimentales (νcm^{-1})		Fréquences calculées (νcm^{-1})		Modes	Fréquences expérimentales (νcm^{-1})		Fréquences calculées (νcm^{-1})	
	IR	RAMAN				IR	RAMAN		
	3076	3078 TF	3069					3069	
	3057	3063 TF	3067	νC-H				3067	
		3062				3039	3036	3061	νC-H
	1674	1662 TF	1727	νC = O		1663	1662	1713	νC = O
	1598	1592 TF	1680	(Cycle) C-C		1606	1606	1700	(Cycle) C-C
		1573 TF	1630	(Cycle) C = C			1500	1425	(Cycle) C-C
		1456 TF	1536	(Cycle) C-C	B_1				
A_1	1370	1384 TF	1308	(Cycle) C-C		1327	1333	1275	
	1298	1300 TF	1252	(Cycle) C-C		1218	1233	1143	βC-H
	1140	1147 TF	1064	βC-H		1114	1123	1073	(Cycle)
	1052	1061 TF	1025	βC-H		1084		1035	(Cycle)
	1014	1018 TF	994	(Cycle)		783	777	807	(Cycle)
	857		944	(Cycle)		598	608	705	
	692	694 TF	696	(Cycle)			373	605	βC = O
	554	540 TF	551	(Cycle)				450	
			451			351		268	
	447	448 TF	345	βC = O					

Mouvement (γ) hors du plan

	998		1112	γC-H		970		986	γC-H
			934			905	911	855	γC-H
	811		842	γC-H		760		799	γC-H
			792		B_2		562	523	γC-H
A_2	460		713	ν(Cycle)		351		385	ν(Cycle)
	416		561	ν(Cycle)			270	244	
			319				157	100	ν(Cycle)
	207		153	γC = O					

Nous groupons dans le Tableau IV, 3 les résultats de ces mesures

Tableau IV,3 LES NAPHTOQUINONES 1-4
(Travaux antérieurs d'absorption en phase vapeur)
Fréquences observées en cm^{-1}

LA NAPHTOQUINONE 1-4 (19)				2M.NQ 1-4 (23) (24)			
$^3A_2(n\pi^*) \leftarrow A_1$	$B_2(n\pi^*) \leftarrow A_1$	$A_2(\pi\pi^*) \leftarrow A_1$	$B_1(\pi\pi^*) \leftarrow A_1$	$^1A'(\pi\pi^*) \leftarrow {}^1A'$			RAMAN
21 944	23 161	29 413	40 592	22 086	29 660	39 355	0 - 0
284	279	279	287	363	371	366	307 β(C = O)
452	425	445	443		444	444	475 β(Cycl
	598			678			
	951	943	944			840	970 β(C - C)
	1 058	1 211	1 208	1 258	1 263	1 255	1 225 ν(C - H
	1 645	1 649	1 626	1 559		1 532	1 675 ν(C = O

3 - Solution Différents solvants on été utilisés (Tableau IV,4) lor de l'étude de certains dérivés naphtoquinoniques. On a pu en tirer la positio des différents niveaux excités (27), leur nature $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$ (27) (28) (34), le symétrie (35) et les effets des substituants (31) (28). Dans certains cas on a comparé les résultats de ces mesures aux prévisions théoriques (28) (32).

4 - Parmi ces études théoriques, citons les travaux de LEIBOVICI (2) (36) qui, comme pour la PBQ, a utilisé la méthode de PARISER-PARR-POPLE pour calculer les niveaux excités $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$, les forces des bandes correspondantes, et ceux de POQUET (28) relatifs à l'effet des substituants sur ces bandes. Le résultats obtenus par ces auteurs ont été confrontés aux spectres expérimenta (36) (38) (46) (47).

Tableau IV, 4 LES NAPHTOQUINONES 1-4
(Travaux antérieurs d'absorption en solution)

Solvants ↓ / composés →	NQ 1-4	2M.NQ 1-4	2,3M.NQ 1-4	2Cl.NQ 1-4	2,3Cl.NQ 1-4
Ethanol	(25) (26) (27)	(25) (35)	(25)		
$CHCl_3$	(28) (29)	(28)		(28) (29)	
CCl_4	(30)				
Pentane	(31)	(31)			
Hexane	(26) (31)	(26) (31)	(26)	(26)	(31)
Heptane	(32)				
Dioxane	(33)				
Benzène	(34)				
Cyclohexane		(35)			

B/ Absorption des naphtoquinones 1-4 à 298° K et en solution

Nous avons repris l'étude de l'absorption de la naphtoquinone 1-4 dans différents solvants de polarité différente et nous avons étendu ces mesures à d'autres composés de la naphtoquinone 1-4 non étudiés jusqu'à présent.

Nous reportons dans les tableaux IV,5 à IV, 10 les fréquences des maximums des bandes que nous retenons avec leur intensité et qui sont reproduites sur les Fig. IV, 2 à IV, 7.

Dans le tableau IV, 11 déduit de l'enregistrement de la Fig. IV, 8, on trouvera les résultats relatifs à l'absorption des naphtoquinones 1-4 et des différents dérivés substitués en solution dans le chloroforme.

Tableau IV, 5 LA NAPHTOQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Transitions	Pentane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
	463	1,06	450	1,07	452	1,05				
	445	1,20								
			434	1,30	437	1,38				
	438	1,30								
S ($n\pi^*$) ← S	426	1,50	418	1,40	421	1,68	420 (Ep)	2	415	2,17
	417 (Ep)	1,46								
	404	1,57	400	1,38	398	1,82				
	396 (Ep)	1,48								
	384	1,50								
S ($\pi\pi^*$) ← S	325	3,5	330	3,35	325	3	332	3,46	335	3,4
	264 (Ep)	3,85	260 (Ep)	4	250	3,8			260 (Ep)	3,4
S ($\pi\pi^*$) ← S	247	4,17	251	4,2	242	4	250	4,3	251	4,38
	242 (Ep)	4,06							246	4,32

Concentration : $10^{-4} \leqslant C \leqslant 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

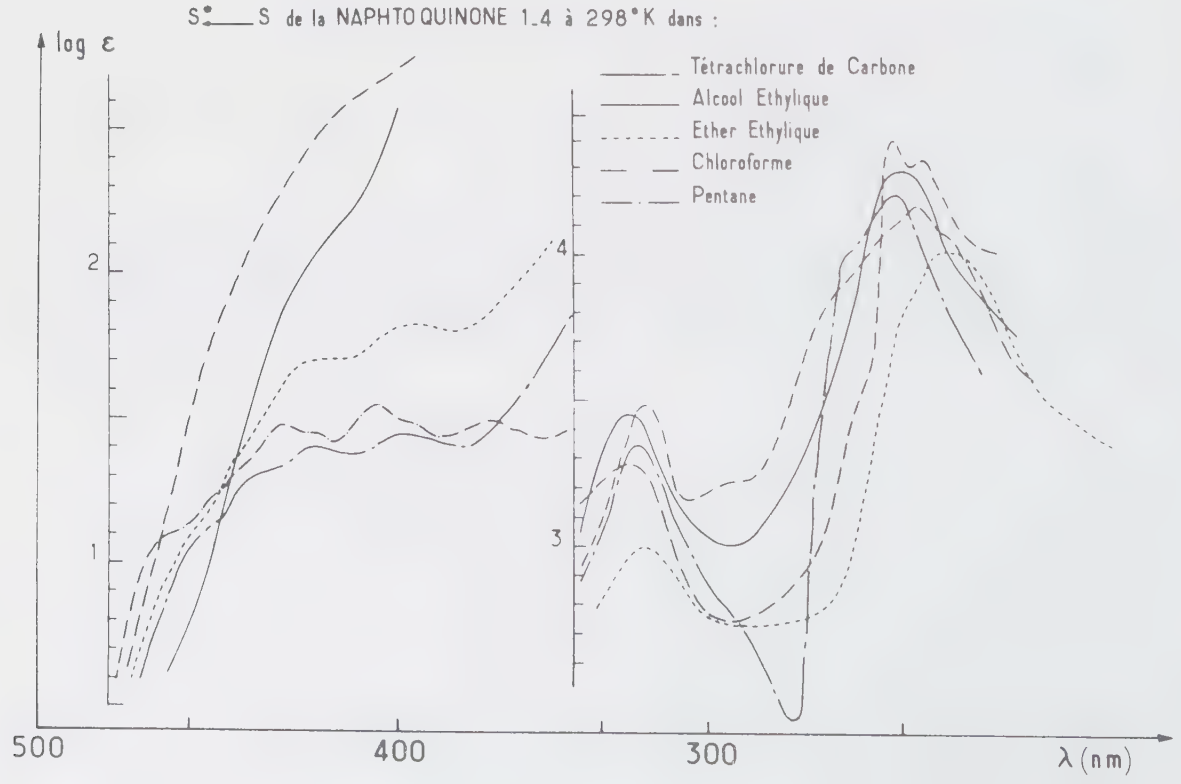


Fig. IV, 2

Tableau IV, 6 LA 2 METHYL NAPHTOQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Transitions	Pentane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
			445	0,94						
	440	1,36			431	1,5				
			433	1,16						
S ($n\pi^*$) ← S	420	1,52	417	1,4	415	1,7	420 (large)	1,86	410 (lar.)	1,5
	392	1,6	394	1,52	395	1,76				
S ($\pi\pi^*$) ← S	330	3,3	315	3	327	3	325	2,90	335	3,4
	258	4,2			262	3,92	264	3,92	266	4,16
S ($\pi\pi^*$) ← S			265	2,94	248	4	248	4,14	257	4,14
	246	4,26								
					242	4	242	4,14	250	4,26
									244	4,14

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 2 ; 1 cm

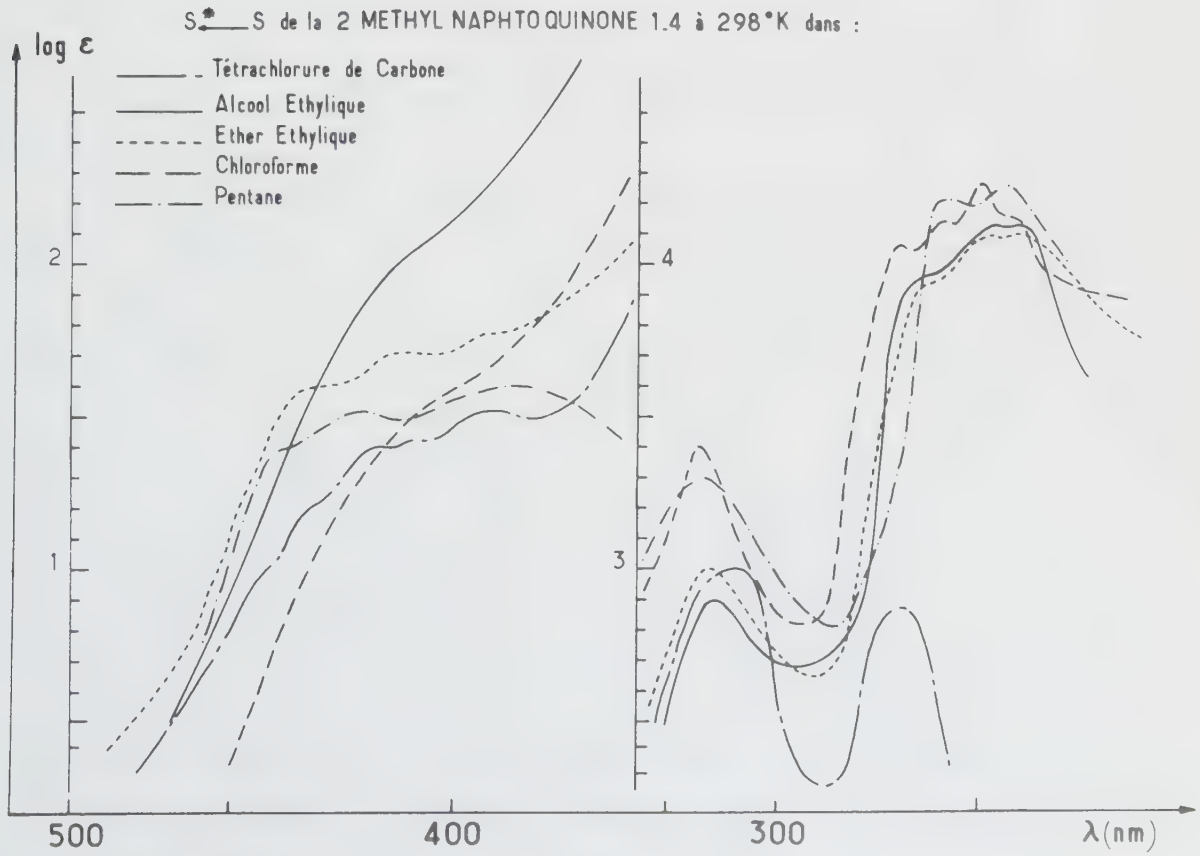


Fig. IV, 3

Tableau IV, 7 — LA 2,3 DIMETHYL NAPHTOQUINONE 1-4 (Absorption à 298° K)

Transitions	Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
	455	0,95	455	1,06	450	1,4				
							455	1,1		
	430	1,23	431	1,36	427	1,66				
S (nπ*) ← S									425	1,5
	415	1,36	415	1,50	410	1,76				
							425	1,5		
	396	1,38	395	1,56	390	1,8				
S (ππ*) ← S	325	3,86	320	3	325	2,87	330	3,57	330	3,42
					266	3,44			270	3,86
	257	4,1	266	3,1			262	3,84		
S (ππ*) ← S					259	3,47			262	
					246	3,52			248	3,76
	240	4					243	3,80		
					240	3,50			244	3,74

Concentration : $10^{-4} \leqslant C \leqslant 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 2 ; 1 cm

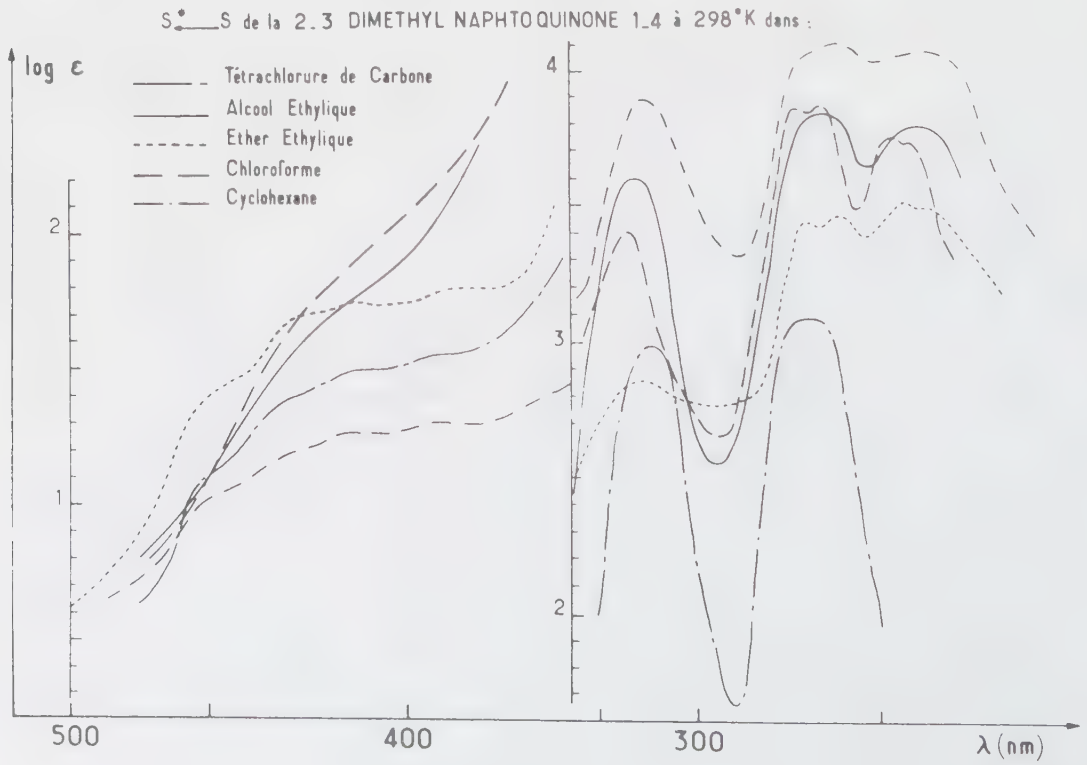


Fig. IV, 4

Tableau IV, 8 LA 2 CHLORO NAPHTOQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Transitions	Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
			415	1,1						
S ($n\pi^*$) ← S									450	1,5
S ($\pi\pi^*$) ← S	331	3,27	334	3	335	3,24	338	3,22	335	3
	267	4,4								
			264	3,8	260	4,4	265	4,16	270	4,20
	261	4								
S ($\pi\pi^*$) ← S	250	4					250	4,1		
					250	4,4			250	4,15
	244	3,9					247	4,02		

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 2 ; 1 cm

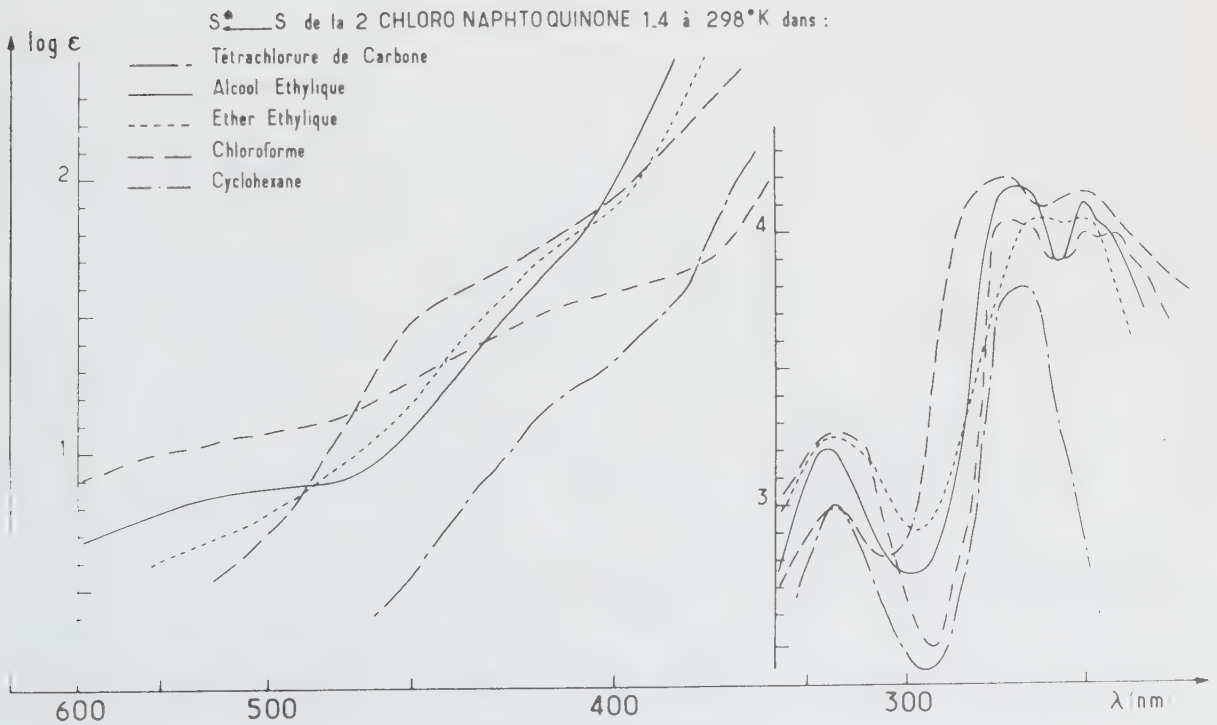


Fig. IV, 5

Tableau IV, 9 LA 2,3 DICHLORO NAPHTOQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Transitions	Hexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
S ($n\pi^*$) ← S	450	1			442	1,07			443	0,96
	425	1,2	420	1,44	420	1,70			420	1,26
S ($\pi\pi^*$) ← S	333	3	325	2,90	325	3,05	330	3,04	342	2,16 (?)
S ($\pi\pi^*$) ← S	266	3,50			276	3,20	274	4,20	270	2,96
			262	3,26						
	242	3,46					246	4,14	244	2,90

Concentration : $10^{-4} \leqslant C \leqslant 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 2 ; 1 cm

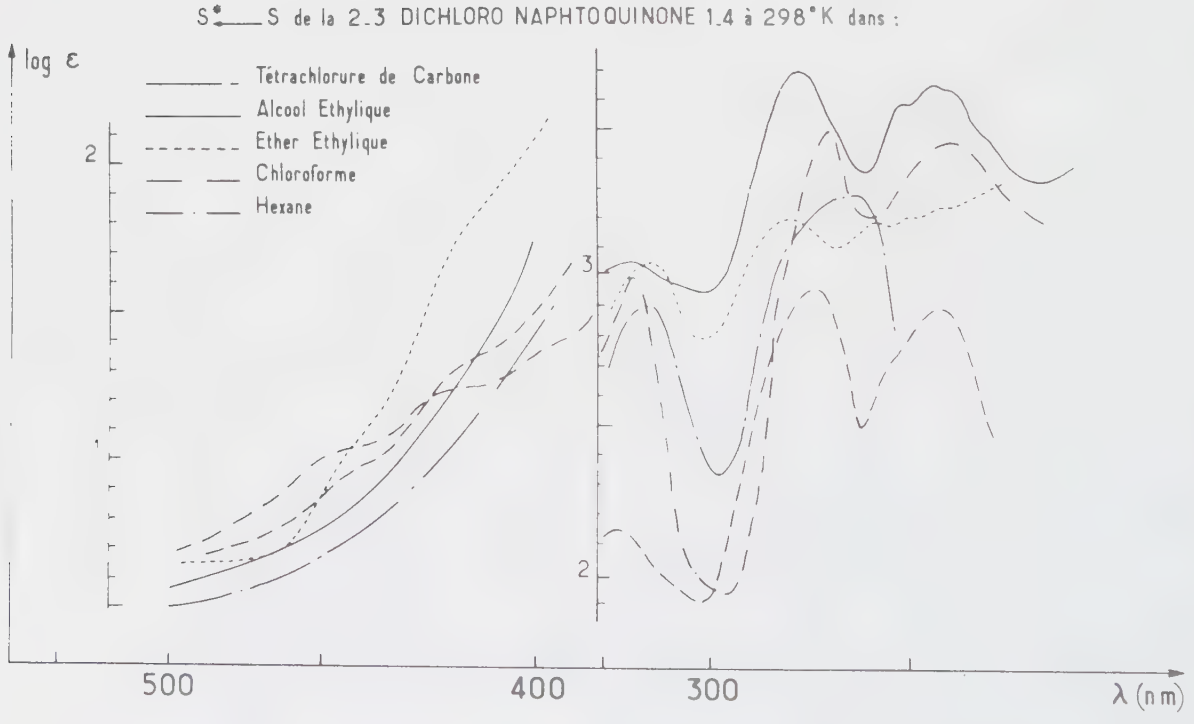


Fig. IV, 6

Tableau IV, 10 LA 2 BROMO NAPHTOQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Transitions	Heptane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
$S^*(n\pi^*) \leftarrow S$	440	1,16								
	422	1,53	420	1,16	420	1,6				
	388	1,76	400	1,40						
$S^*(\pi\pi\ ) \leftarrow S$	332	3,25	336	3,30	333	3,30	337	3,60	336	3,27
$S^*(\pi\pi\ ) \leftarrow S$	284	4,44	260	4,24	285	4,10	275	4,6	289	4,24
	267	4,27			267	4,10	251	4,33	267	4,06
	261	4,23			262	4,1				
							246	4,34	261	4,02
	258	4,20			256	4,06				

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule:2 ; 1 cm

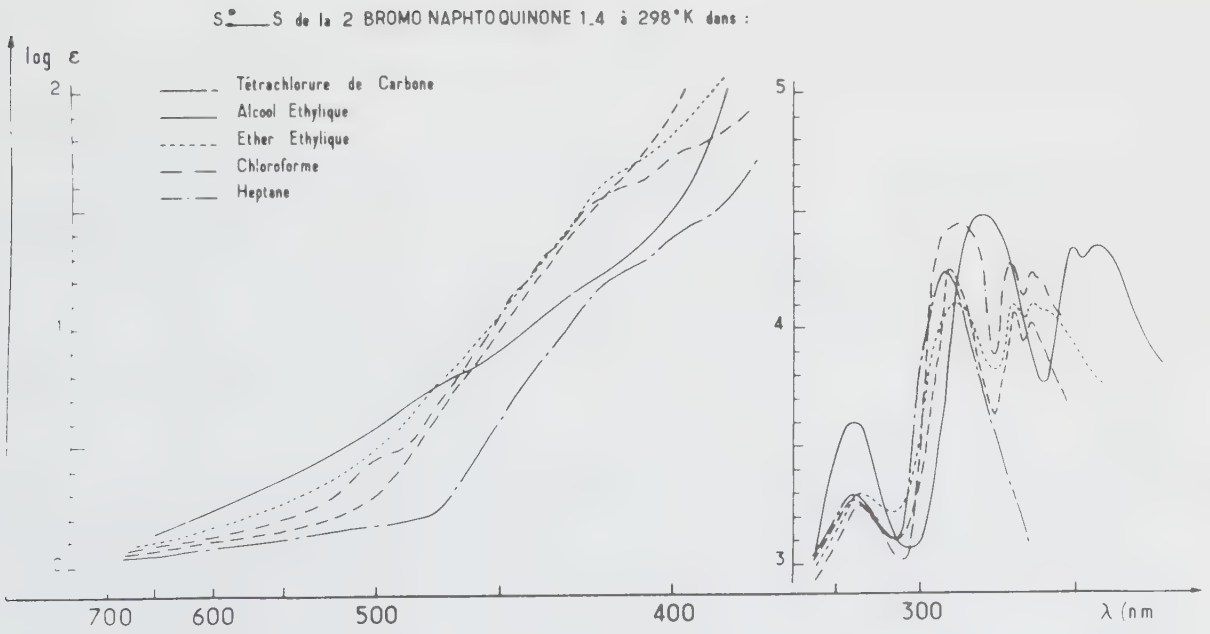


Fig.-IV, 7

Tableau IV, 11 LES NAPHTOQUINONES 1-4
(Absorption à 298° K en solution dans le chloroforme)

Transitions	NQ 1-4		2M.NQ 1-4		2,3M.NQ 1-4		2Cl.NQ 1-4		2Br.NQ 1-4	
	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
$S^*(n\pi^*) \leftarrow S$	415	2,17	410	1,5	425	1,5	450	1,5		
$S^*(\pi\pi^*) \leftarrow S$	335	3,4	335	3,4	330	3,42	335	3	336	3,27
	260 (Ep)	3,4								
	251	4,38	266	4,16	270	3,86			289	4,24
							270	4,20		
$S^*(\pi\pi^*) \leftarrow S$	246	4,32	257	4,14	262				267	4,06
			250	4,26	248	3,76			261	4,02
							250	4,15		
			244	4,14	244	3,74				

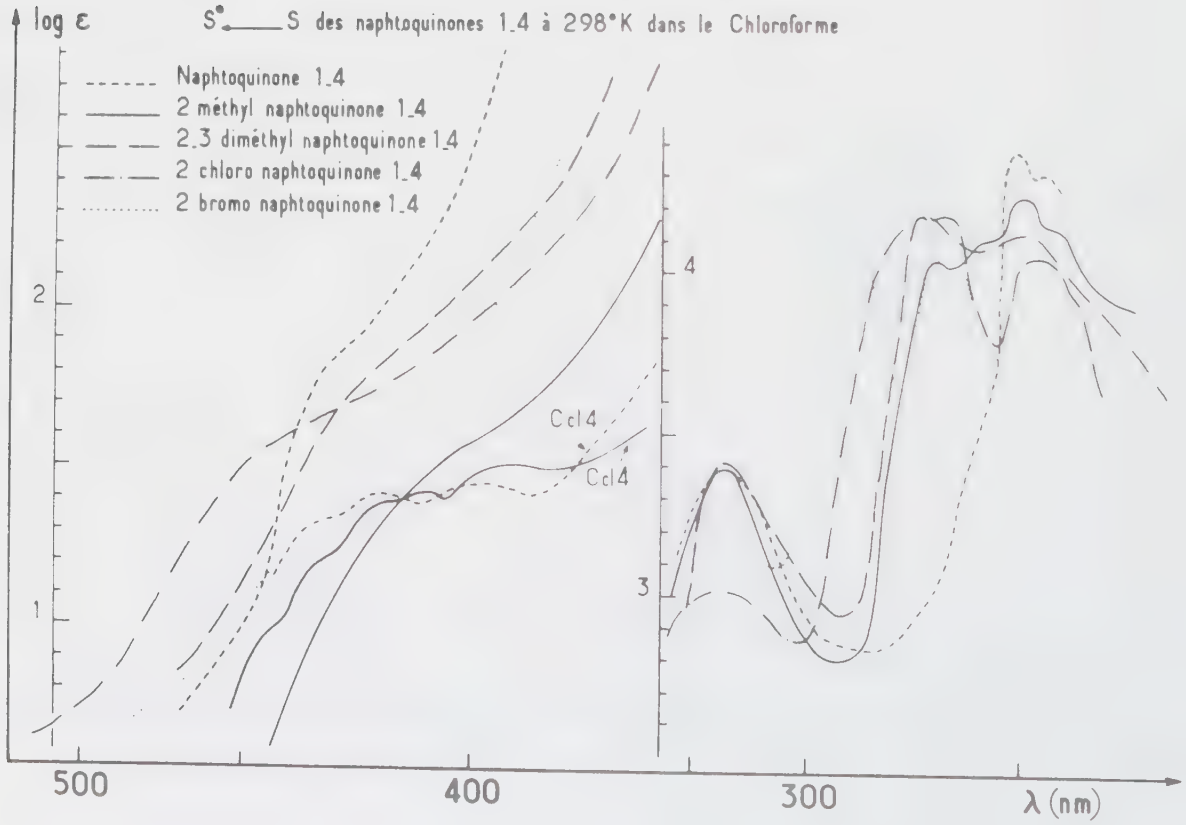


Fig. IV, 8

Pour tous les spectres de la naphtoquinone 1-4 et de ses dérivés, nous avons retrouvé les trois systèmes de bandes de la PBQ ; nous n'avons pas observé le spectre de très faible intensité correspondant à la $T \leftarrow S$.

1°/ Système de bandes visibles (450 - 390 nm) : Quoique son intensité soit faible, on a pu observer sa structure dans un certain nombre de solvants et mettre en évidence l'effet des solvants et des substituants. Il correspond à la transition interdite par symétrie $S (n\pi^*) \leftarrow S$.

2°/ Système de bandes ultra-violettes (330 - 325 nm) : il correspond à la transition $S (\pi\pi^*) \leftarrow S$ et le calcul (2) (36) prévoit pour ce système deux transitions: $^1A_1$, $^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$.

3°/ Système de bandes ultra-violettes (260 - 240 nm) : l'état excité correspondant est de nature $S (\pi\pi^*)$ lié aux trois transitions :

$$^1B_2,\ ^1A_1,\ ^1B_2 \leftarrow {}^1A$$

Ces substituants halogénés provoquent un très léger effet bathochrome sur les bandes visibles et ultra-violettes, tandis que les substituants méthylés provoquent un effet hypsochrome sur les bandes visibles et bathochrome sur les bandes ultra-violettes, plus intense pour la 2,3M.NQ 1-4. Ces résultats confirment les travaux expérimentaux et théoriques précédents (28

III - LUMINESCENCE DES NAPHTOQUINONES 1-4

A/ Travaux antérieurs

1 - Vapeur

En présence de vapeur de benzène, SINGH a obtenu une émission de naphtoquinone 1-4 (37) (38) et de son composé 2 méthylé (38) (23). L'analyse vibrationnelle l'a conduit à attribuer ce spectre aux deux systèmes $S (n\pi^*) \rightarrow S$ et $T (n\pi^*) \rightarrow S$.

Le premier système $S (n\pi^*) \rightarrow S$, dont la bande (0 - 0) est en 21 945 cm^{-1} pour la NQ 1-4 et en 22 075 cm^{-1} pour la 2M.NQ 1-4 est formé de bandes diffuses et de faible intensité. Comme pour l'absorption (22) la présence dans la molécule de deux groupements carbonyles fait apparaître dans ce premier système deux transitions : l'une permise $B_2 \rightarrow A_1$ et l'autre interdite $A_2 \rightarrow A_1$ mais rendue permise par l'intermédiaire de la vibration antisymétrique de fréquence 307 cm^{-1}.

Le deuxième système est attribué à une phosphorescence $T (n\pi^*) \rightarrow S ({}^3A_2 \rightarrow A_1)$ avec la bande (0 - 0) en 18 782 cm^{-1} pour la NQ 1-4 et en 18 800 cm^{-1} pour le composé méthylé. Les fréquences observées par SINGH pour ces deux systèmes sont reportées avec nos mesures dans les tableaux IV, 12 et IV, 13

Dans les mêmes conditions, en présence de vapeur de benzène, LONGIN et coll.(39) (40) ont obtenu un spectre de luminescence de la NQ 1-4 :

ils on montré qu'il s'agissait d'une seule émission de fluorescence S ($n\pi^*$) → S mais dont les bandes sont dédoublées en 21 974 et 22 163 cm^{-1} à cause de la présence de deux groupements C = O ; cette attribution qui diffère de celle de SINGH est en bon accord avec l'interprétation du spectre d'absorption du cristal (SIDMAN) (22).

Les interprétations vibrationnelles de SINGH et de LONGIN ne diffèrent que par l'hypothèse sur la nature de la fréquence 470 cm^{-1}. Pour LONGIN et coll., il s'agit d'une torsion du squelette hors du plan. Il en résulterait qu'à l'état excité cette molécule n'est plus plane et que l'émission est une fluorescence.

2 - Tout récemment, YAMANACHI (43) a confirmé l'hypothèse de SINGH en opérant successivement à température ordinaire et à 77° K avec une solution de NQ 1-4 dans les carbures aliphatiques. Il a obtenu deux systèmes de bandes dont les origines sont respectivement à 19 455 cm^{-1} pour la phosphorescence et à 21 367 cm^{-1} pour la fluorescence.

En solution vitreuse à 77° K, si le spectre obtenu par KUBOYAMA pour la NQ 1-4 (42) ne permet d'identifier que la fréquence de vibration 1 660 cm^{-1} du C = O, par contre cet auteur donne une analyse vibrationnelle pour le spectre de la 2M.NQ 1-4 (45) (Tableau IV, 13).

En solution dans l'hexane cristallisé à 77° K, SHCHEGLOVA (41) a obtenu les spectres de phosphorescence T ($n\pi^*$) → S de la NQ 1-4 et de la 2M.NQ 1-4 où il observe un dédoublement de bandes. Nous reportons dans les tableaux IV, 12 et IV, 13 les origines et l'analyse vibrationnelle de ces spectres afin de les confronter avec nos propres résultats.

3/ Photoluminescence des naphtoquinones 1-4 en solution à 77° K

Nous avons étudié l'émission des naphtoquinones 1-4 dans différents solvants. C'est avec l'éther propylique que nous avons obtenu les spectres les mieux structurés. Nous avons adopté la radiation 360 nm du mercure comme raie excitatrice.

L'emploi d'un phosphoroscope de type Becquerel permet d'obtenir des spectres d'émission purs tout en augmentant la puissance de l'excitation à partir de 310 nm (verresur l'incident). Nous avons trouvé que la durée de vie était de l'ordre de 10^{-4} s pour la NQ 1-4 en solution dans l'éther propylique en bon accord avec les résultats de KUBOYAMA (42). Dans ces conditions, avec le phosphoroscope utilisé (1 5000 t/mn) les temps de pose varient de une à quelques minutes.

Tandis que les spectres sont finement structurés pour la NQ 1-4 et la 2M.NQ 1-4, on obtient des bandes larges pour les dérivés halogénés, mais l'allure générale des spectres n'est pas modifiée.

Nous donnons dans les tableaux IV, 12 à IV, 15 les résultats de l'analyse vibrationnelle des émissions dont les enregistrements sont reportés sur les Fig. IV, 9 à IV, 13. Notre analyse vibrationnelle est en accord pour la NQ 1-4 et la 2M.NQ 1-4 avec les auteurs précédents ; pour les autres dérivés naphtoquinoniques 1-4, on retrouve sensiblement les mêmes fréquences de vibration .

Tableau IV, 12 LA NAPHTOQUINONE 1-4
(Emission T → S)

PRESENT TRAVAIL Solution à 77° K dans l'Ether propylique			TRAVAUX ANTERIEURS Vapeur (37) (38)	Solution (41)
ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions	Fréquences observées en cm^{-1}	
19 905 (F)		0 - 0	18 782	20 038 19 964
				360
19 490 (f)	415	β (Cycle)	475	431
19 170 (mF)	735	Ring breath. νC - C	690	755
18 800 (f)	1 105	β (C - H)	970 ; 1 125	1 155
18 240 (TF)	1 665	ν (C = O)	1 675	1 665
17 970 (f)	1 935	1 665 + 250		
17 515 (f)	2 310	1 665 + 725		
17 160 (f)	2 740	1 665 + 1 080		
16 580 (TF)	3 325	2 x 1 665		
14 940 (F)	4 965	3 x 1 665		

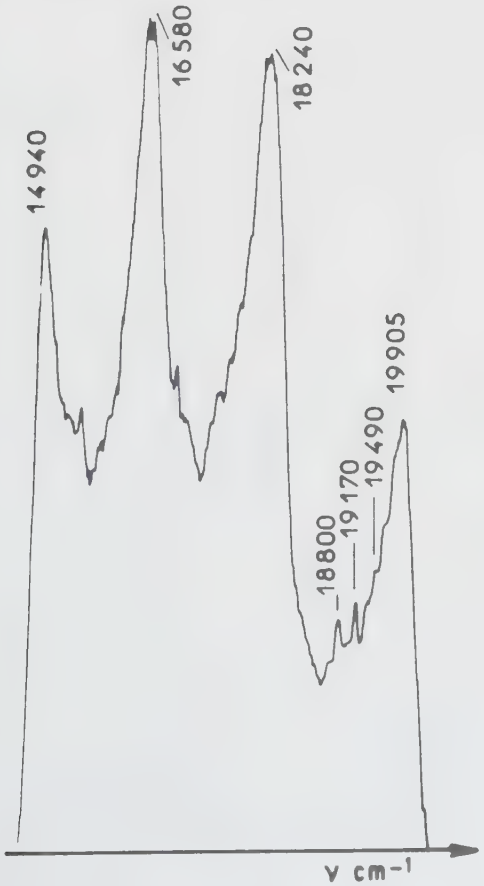


Fig. IV, 9

T → S à 77° K de la NQ 1-4 en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'Ether propylique — λ_{Hg} = 365 nm

Tableau IV, 13 LA 2 METHYL NAPHTOQUINONE 1-4
(Emission T → S)

PRESENT TRAVAIL Solution à 77° K dans l'Ether propyl.			TRAVAUX ANTERIEURS Vapeur (38) (23)	Solution (41)	Solution (45)
ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions	Fréquences observées en cm^{-1}		
20 110 (F)		0 - 0	18 800	20 100 20 094	20 115
			374 β(C = O)	370	378 β(C = O)
19 675 (f)	435	β(Cycle)	450		
			690 ν(C - C)	690	
18 950 (f)	1 160	β(C - H)	1 282	1 [illegible]	1 145
18 470 (F)	1 640	ν(C = O)	1 665	1 670	1 672
17 979 (f)	2 140	1 640 + 500			
17 300 (f)	2 810	1 640 + 1 170			
16 800 (F)	3 310	1 640 + 1 670			
16 300 (f)	3 810	1 640 + 1 670 + 500			
15 620 (f)	4 490	1 640 + 1 670 + 1 180			
15 140 (F)	4970	1 640 + 1 670 + 1 660			

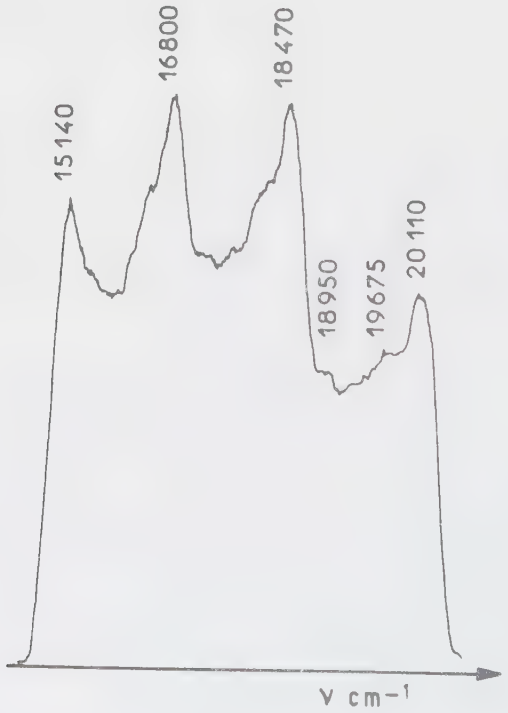


Fig. IV, 10
T → S à 77° K de la 2M.NQ 1-4 en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'Ether propylique — λ_{Hg} = 360 nm

Tableau IV, 14

LA 2 CHLORO NAPHTOQUINONE 1-4
(Emission T → S à 77° K dans l'Ether propylique)

ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions
19 780 (F)		
19 340 (f)	440	β(Cycle)
19 010 (f)	770	Ring breath.
18 510 (f)	1 190	β(C - H)
18 120 (F)	1 660	ν(C = O)
17 640 (f)	2 140	1 660 + 480
16 450 (F)	3 330	2 x 1660
14 800 (F)	4 980	3 x 1 660

Tableau IV, 15

LA 2, 3 CHLORO NAPHTOQUINONE 1-4
(Emission T → S à 77° K dans l'Ether propylique)

ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions
18 720		
18 300	420	β(Cycle)
18 000	720	Ring breath.
17 100 (mF)	1 620	ν(C = O)
16 400 (F)	2 320	1 620 + 700
15 500 (TF)	3 220	2 x 1 620

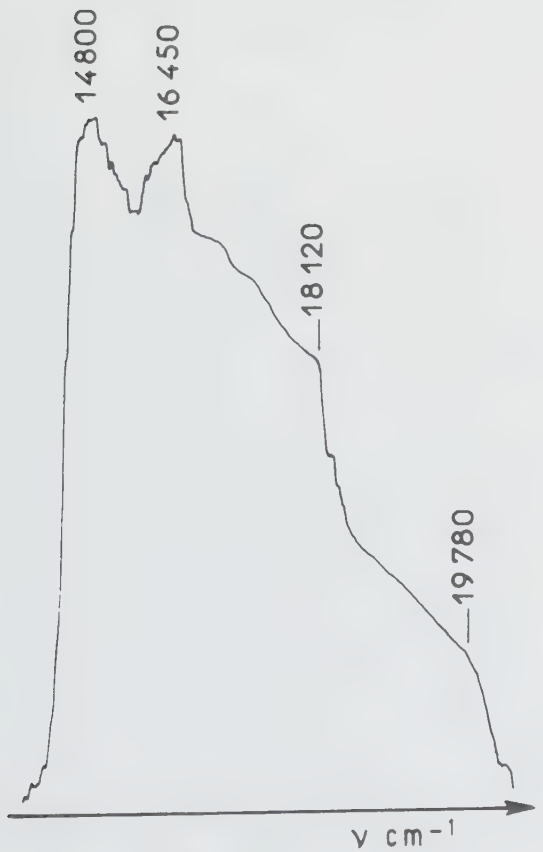


Fig. IV, 11

T → S à 77° K de la 2Cl.NQ 1-4 en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'Ether propylique ; λ_{Hg} = 360 nm

Fig. IV, 12

T → S à 77° K de la 2, 3Cl.NQ 1-4 en solution de 10^{-3} mole l^{-1} dans l'Ether propylique ; λ_{Hg} > 310 nm

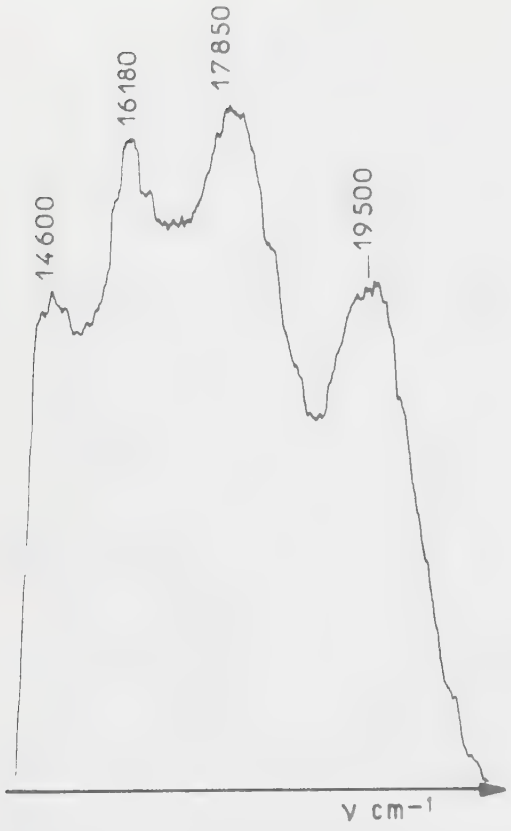


Fig. IV, 13

T → S à 77° K de la 2Br. NQ 1-4 en solution de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'Ether propylique $\lambda_{Hg} > 310$ nm

l'importance des progressions de raison 1 660 cm^{-1} (νC = O) prouve qu'il s'agit d'une phosphorescence depuis l'état triplet de nature (n, π^*). Pour la 2,3M.NQ 1-4 le spectre d'émission se réduit à quatre bandes distantes de 1 660 cm^{-1} empêchant toute analyse vibrationnelle.

De notre étude des spectres électroniques, nous retenons que l'analyse vibrationnelle de l'émission et la mesure de la durée de vie confirment que pour tous ces dérivés l'état triplet de plus basse énergie est de nature $n\pi^*$, sa position différant de celle avancée par SINGH.

Nous pensons pouvoir établir pour la NQ 1-4 le schéma des différents niveaux énergétiques (Fig. IV, 14).

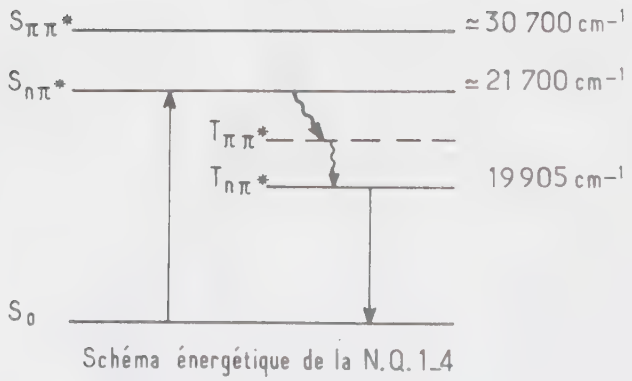


Fig. IV, 14

Les niveaux S ($n\pi^*$), S ($\pi\pi^*$) sont donnés approximativement par les fréquences des bandes d'absorption en solution dans un solvant non polaire (Tableau IV, 5) ; la position du niveau triplet le plus bas est liée à la fréquence de la bande (0,0) de l'émission T → S à 77° K (Tableau IV, 12). Le fait d'observer la phosphorescence T → S pour ces quinones suppose complète la conversion interne S ($n\pi^*$) → T ; or, on sait que celle ci est efficace entre deux niveaux de nature différente ; on doit donc admettre que la conversion S ($n\pi^*$) → T($\pi\pi^*$) précède la conversion T($\pi\pi^*$) → T($n\pi^*$), ce qui nous permet de placer le niveau T($\pi\pi^*$) au-dessus du niveau T($n\pi^*$).

B I B L I O G R A P H I E

IV - LES NAPHTOQUINONES 1-4

(1) J. GAULTIER, C. HAUW ; C.R. Acad. Sc. 258, 619, 1964
(2) C. LEIBOVICI ; Thèse Bordeaux 1967
(3) J. DESCHAMPS ; Thèse Bordeaux 1956
(4) A. KUBOYAMA ; Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 752, 1958
(5) M. BRETON-LACOMBE ; C.R. Acad. Sc. Paris 263, 1129, 1966
(6) D. HADZI, N. SHEPPARD ; Trans. Faraday Society 50, 911, 1954
(7) M.L. JOSIEN, N. FUSON ; Bull. Soc. Chim. 10, 389, 1952
(8) M.L. JOSIEN, N. FUSON, J.M. LEBAS, T.M. GREGORY ; J. Chem. Soc; 21, 331, 1953
(9) M.L. JOSIEN, J. DESCHAMPS ; J. Chem. Phys. 53, 885, 1956
(10) P. SOUCHAY, J. TATIBOUET ; J. Phys. Rad. 15, 533, 1954
(11) S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Spectrochim. Acta ; 24, 1591, 1968
(12) C. PECILE, B. LUNELLI ; J. Chem. Soc. 5, 690, 1970
(13) M. CHAILLET, J. RAYMOND, J. DESCHAMPS ; J. Chim. Phys. 2, 225, 1971
(15) M. SCHVOERER ; Thèse Bordeaux 1970
(16) M.L. JOSIEN, J. DESCHAMPS ; J. Chim. Phys. 52, 213, 1955
(17) J.E. PURVIS ; J. Chem. Soc. 123, 1841, 1923
(18) P.K. SESHAN ; Indian Acad. Sci. 3A, 173, 1936
(19) S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Ind. J. Pure Appl. Phys. 6, 187, 1968
(20) A. KUBOYAMA ; Progress report on electronic processes in chemistry n° 2 (Chem. Soc. of Japan) 77, 1963
(21) S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Indian J. Pure Appl. Phys. 5, 394, 1967
(22) J.W. SIDMAN ; J. Am. Chem. Soc. 78, 4567, 1956
(23) G.D. BARUAH, S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Bull Chem. Soc. Japan 12, 3572, 1969
(24) S.N. SINGH; R.S. SINGH ; Ind. J. Pure Appl. Phys. 5, 430, 1967
(25) K. MACBETH, J.R. PRICE, F.L. WINZOR, J. Chem. Soc; 325, 1935
(26) R.A. MORTON, W.T. EARLAM ; J. Chem. Soc. 159, 1941
(27) J.P. SPRUIT ; Rec. Trav. Chim. 68, 309, 1949
(28) B. POQUET ; Thèse 3ème Cycle, Bordeaux 1958
(29) R.W.A. OLIVER, R.M. RASHM, A. SOMMERVILLE ; Tetrahedron 24, 4067, 1968
(30) V.W.F. FLAIG, TH. PLOETZ, A. KULLMER ; Zh. Naturforsch, 10b, 668, 1955
(31) N.A. SHCHEGLOVA, D.N. SHIGORIN ; Zh. Fiz.Khim. 38, 1261, 1964
(32) J. ARRIAU ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1968
(33) H. HARTMANN; E. LORENTZ ; Z. Naturforsch 7a, 360, 1952
(34) S. NAGAKURA, A. KUBOYAMA ; J. Am. Chem. Soc. 76, 1003, 1954
(35) R.R. HILL, G.M. MITCHELL ; J. Chem. Soc. 1, 61, 1969
(36) C. LEIBOVICI, J. DESCHAMPS ; Theoret. Chim. Acta 4, 321, 1966
(37) S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Indian J. Pure Appl. Phys. 5, 394, 1967
(38) R.S. SINGH ; Indian J. Pure Appl. Phys. 6, 91, 1968
(39) A.M. LAMBERT ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1971
(40) P. LONGIN ; C.R. Acad. Sc. Paris, 271B, 292, 1970
(41) N.A. SHCHEGLOVA , D.N. SHIGORIN ; Zhur. Fiz. Khim. 38, 1261, 1964 (Traduction : Russ. J. Phys. Chem. 38, 684, 1964)
(42) A. KUBOYAMA, S. YABE ; Bull. Chem. Society Japan 40, 2475, 1967
(43) B.S. YAMANACHI, D.M. HERCULES ; Applied Specty. 25, 4, 457, 1971
(45) A. KUBOYAMA ; Int. Conf. on Photochemistry Tokyo 117, 1965
(46) F. DUPUY, C. LEIBOVICI, M. SEBTI ; C.R. Acad. Sc. 263B, 1321, 1966
(47) C. LEIBOVICI, F. DUPUY, J. DESCHAMPS ; C.R. Acad. Sc. 264B, 299, 1967

C H A P I T R E V

LES ANTHRAQUINONES 1-4

En ce qui concerne cette famille, notre étude a porté sur les dérivés suivants : l'anthraquinone 1-4 (AQ 1-4), ses dérivés : méthylé, chloré et bromé substitués en 2, et le dérivé dibromé en position 2,3.

I - GEOMETRIE DE CES MOLECULES

L'étude des cristaux aux Rayons X a permis de préciser la structure de l'anthraquinone 1-4 (10) et de son dérivé dibromé en 2,3 (4) (Fig. V,2) ; nous reportons sur la Fig. V,1 quelques caractéristiques de la structure de l'anthraquinone 1-4 prévues par la théorie (1) (9).

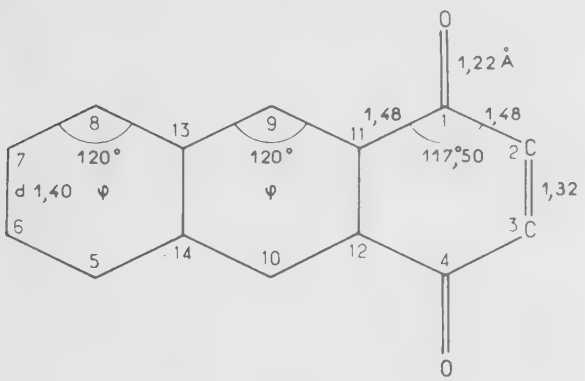


Fig. V, 1

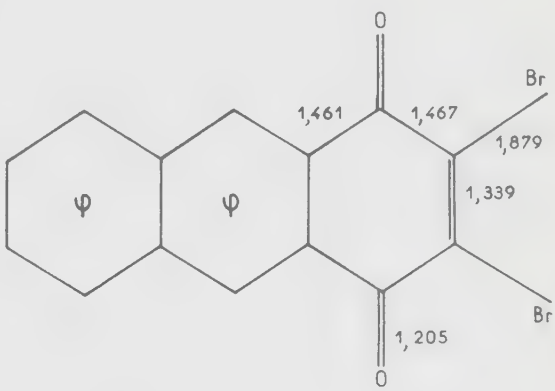


Fig. V, 2

Comme pour la parabenzoquinone et la naphtoquinone 1-4, la longueur 1,32 A° de la double liaison C = C confère à l'anthraquinone 1-4 son caractère de quinone "vraie ", soit : deux groupements carbonyles, une double liaison localisée et un noyau naphtalénique.

Le diagramme molaire de l'AQ 1-4 (2) montre que l'indice de liaison $I_{C=C}$ demeure important pour cette molécule ; mais quand on passe de la PBQ à l'AQ 1-4, cet indice diminue (Fig. V, 3) et parallèlement le caractère aromatique devient de plus en plus marqué (3).

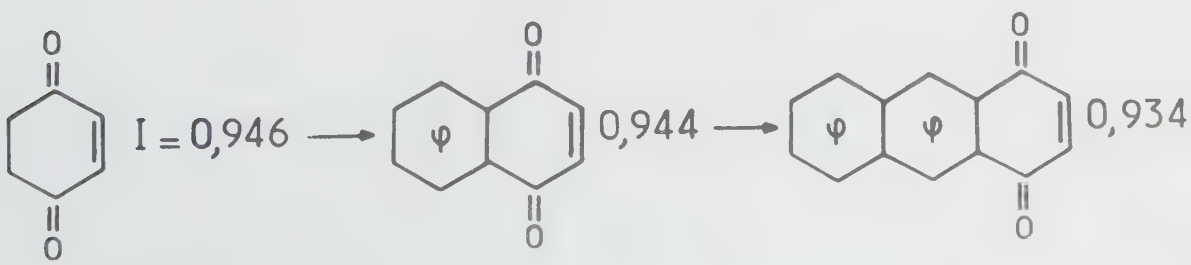


Fig. V, 3

L'Anthraquinone 1-4 et son composé 2,3 dibromé appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} dont les éléments on été rappelés au Chapitre IV (Tableau IV, 1).

II - VIBRATIONS I.R DES MOLECULES ANTHRAQUINONIQUES 1-4

Ce caractère de la double liaison localisée est confirmé par l'existence de la fréquence ν(C = C) à 1 620 cm^{-1} pour ces anthraquinones "vraies" (2) (8).

Dans les résultats des mêmes auteurs, on trouve dans la région 1 620 - 1 700 cm^{-1} les fréquences caractèristiques du groupement carbonyle : une seule en 1 674 cm^{-1} pour les molécules où les 2 C = O sont symétriques par rapport à un des éléments du groupe C_{2v} (AQ 1-4 ; 2,3Br.AQ 1-4) et deux fréquences voisines pour les anthraquinones substituées en position 2 où la symétrie des 2 C = O disparaît.

Comme pour les paraquinones précédentes, les substituants méthylés électropositifs déplacent les bandes de vibration des C = O vers les basses fréquences, alors que les substituants électronégatifs halogénés les déplacent en sens inverse.

Outre les fréquences très intenses du groupement C = O, on a mis en évidence des bandes faibles à 625 et 680 cm^{-1} et deux plus fortes à 1 599 et 1 655 cm^{-1} (5).

III - ETUDE DES BANDES D'ABSORPTION ELECTRONIQUES DES ANTHRAQUINONES 1-4

A/ Travaux antérieurs

A part une très récente étude de l'absorption de l'AQ 1-4 en solution à 77° K (5), la littérature ne mentionne que les mesures sur les solutions de l'AQ 1-4 à la température ordinaire et dans différents solvants : éthanol (5), chloroforme (6) (7), hexane (5), heptane (7) et dioxane (8) et de la 2M.AQ 1-4 dans le chloroforme (6).

Comme pour les parabenzoquinones, la méthode de PARISER-PARR-POPLE a permis aux Théoriciens (1) (9) (14) de prévoir la position des maxima d'absorption, la nature des différentes transitions et l'effet des solvants et des substituants.

B/ Nos résultats expérimentaux

Nous résumons ici les résultats que nous avons obtenus dans l'étude de l'absorption des solutions de l'AQ 1-4 et de ses dérivés (Tableaux V,1 à V,6 Fig. V, 4 à V, 9).

Tableau V,1 : L'ANTHRAQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Hexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
515	2,60	516	1,57	511	2			513	2,04
502	2,65	503	1,62	500	2,12				
480	2,7	481	1,8	481	2,22	510	2,7		
450 (Ep)	3								
392	3,74	400	2,8 (?)	396	3	405	3,8	410	3,5
295	4	294 (Ep)	3,18	294	3,60	296	3,63	297	4,2
283	3,85	284	3,20	284	3,58	285	3,55	288	4,15
276 (Ep)	3,52	263	2,56					276 (Ep)	3,65
252 (Ep)	3,65			250 (Ep)	3,67	254 (Ep)	3,58	253 (Ep)	3,73
228	4,37			230	4,2	231	5,17	236	4,80

Concentration : $10^{-5} \leqslant C \leqslant 10^{-3}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

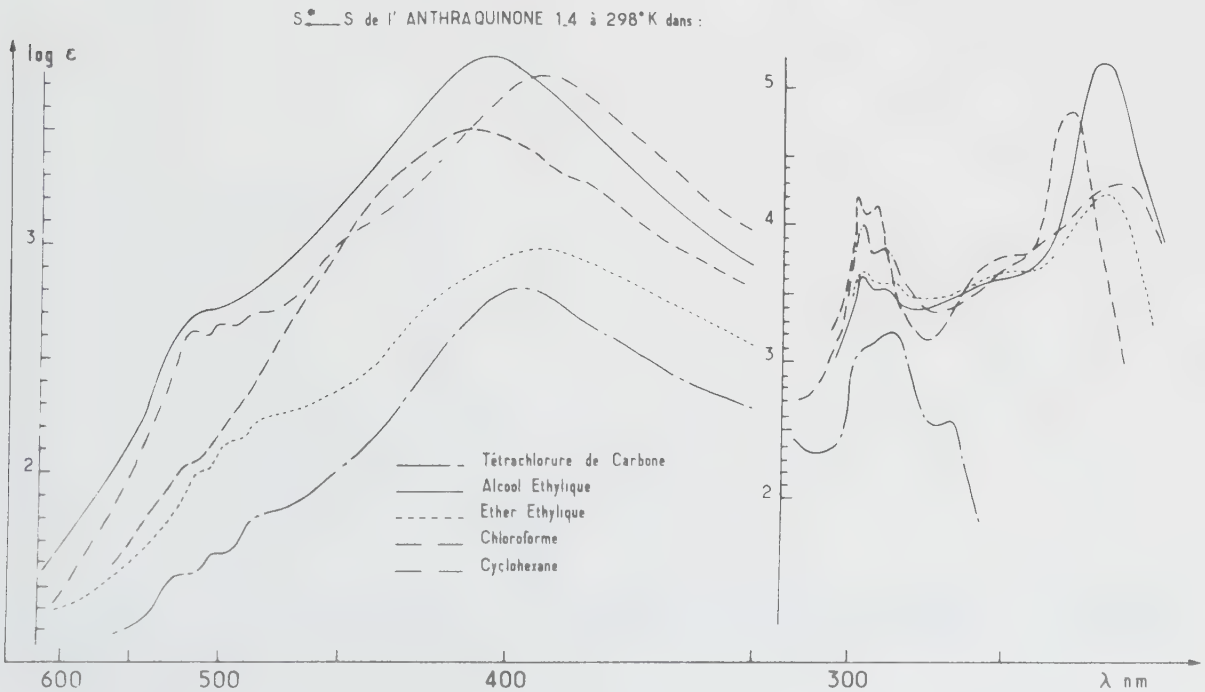


Fig. V, 4

Tableau V, 2 LA 2 METHYL ANTHRAQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Hexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
				515	1,7				
				500	1,78				
				485	1,82				
410 (Ep)	3,2	425 (Ep)	3,3						
387	3,57	398	3,6	395	3,54	400	3,3	407	3,74
294	4,2			290	4,92	290	3,80	297	4,26
		278	4,47						
283	4,1			279	4,90	279	3,74	284	4,14
258	4,1	258	4,50	255	4,92	262	3,78	266	4,30
229	4,7			229	5,5	227	4,3	238	4,4

Concentration : $10^{-5} \leq C \leq 10^{-3}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

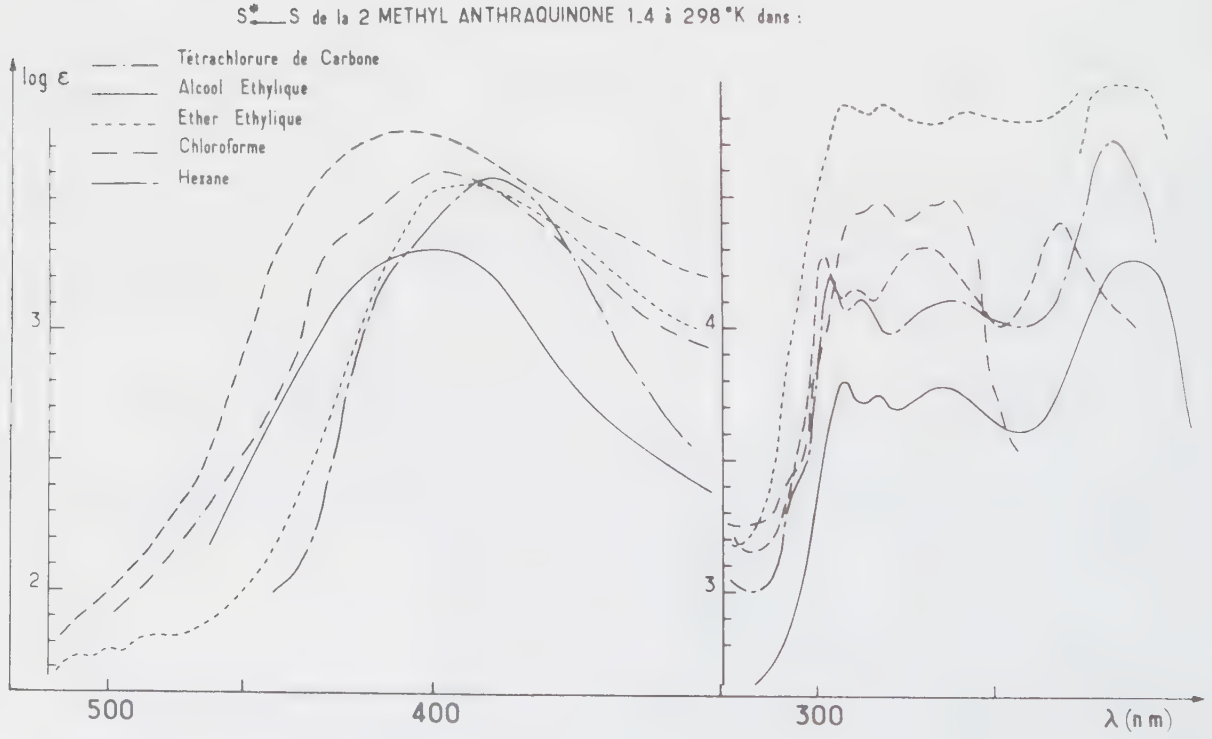


Fig. V, 5

Tableau V, 3 LA 2 CHLORO ANTHRAQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Hexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
410	2,95	410	3,92	400	3,53	410	3,84	420	3,74
330 (Ep)	3								
300 (Ep)	3,30	297	3,6	296	3,38			302	4,25
				286	3,44	275	3,30	286	4,26
274	3,70	273	3,72	267	3,6			277	4,34
240	3,84			232	3,9	234	4	240	4,75

Concentration : $10^{-4} \leqslant C \leqslant 10^{-3}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule:2 ; 1 cm

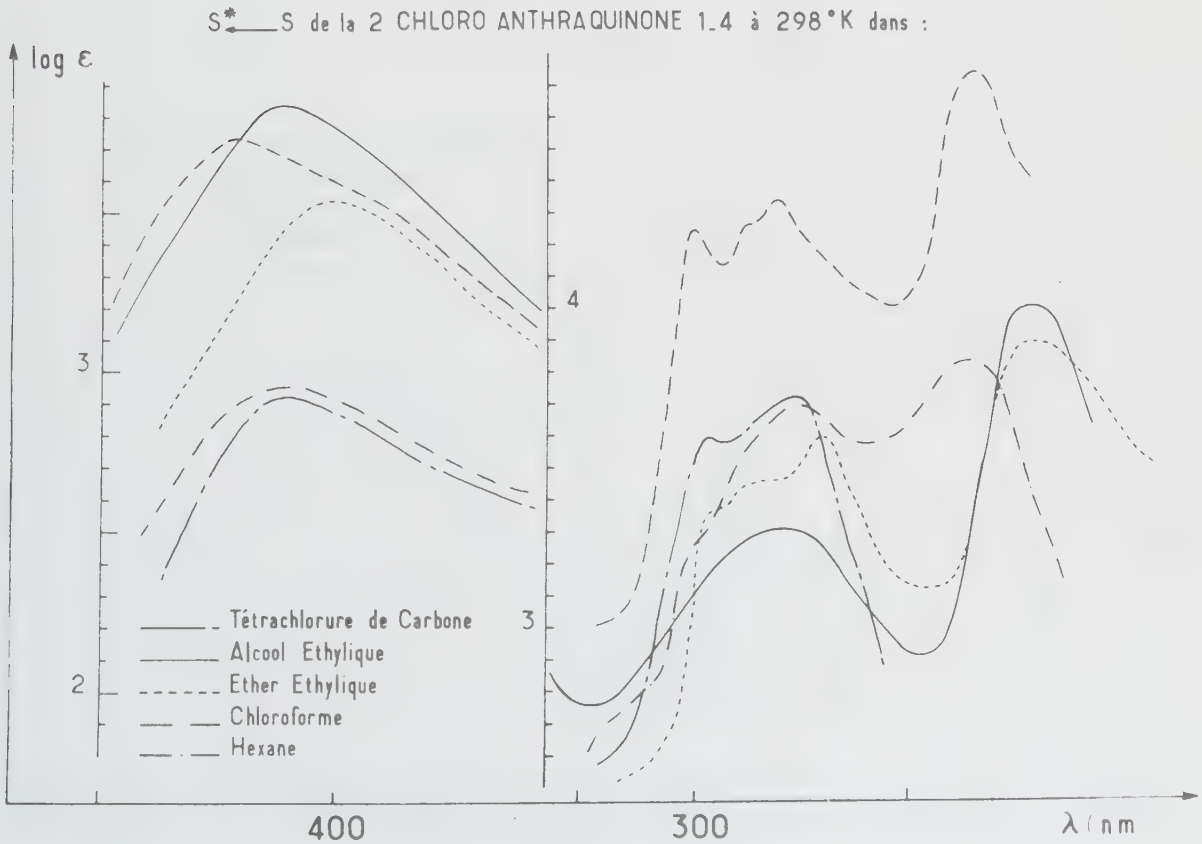


Fig. V, 6

Tableau V, 4 LA 2 BROMO ANTHRAQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Hexane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
λ nm	log ε	λ nm	log ε	λ nm	log ε	λ nm	log ε	λ nm	log ε
394	3,22	407	3,62	398	3,2	410	2,96	415	3,78
280	4	302 (Ep) 280	4,4	283	4,2	278	3,56	284	4,46
234	4,1			240	3,4	244	3,36	243	4,2

Concentration : $0,5 10^{-4} \leq C \leq 0,5 10^{-3}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 2 ; 1 cm

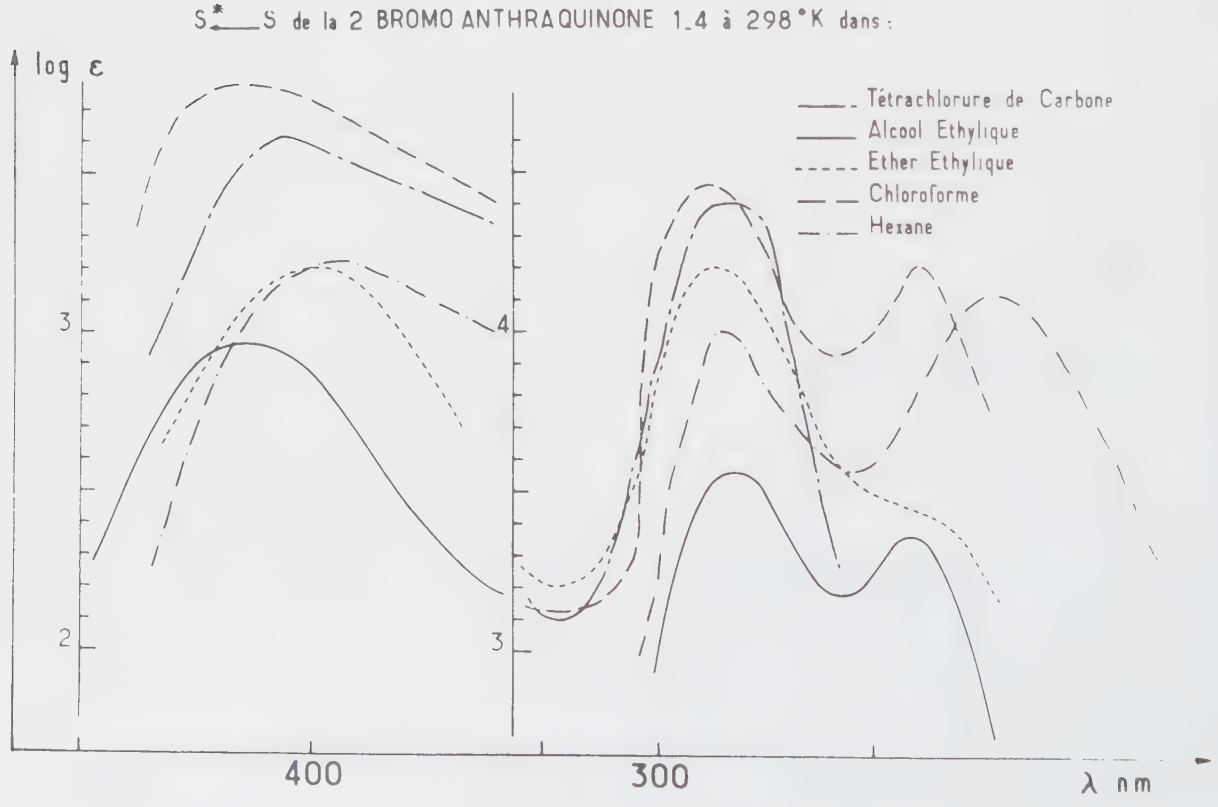


Fig. V, 7

Tableau V 5 LA 2,3 DIBROMO ANTHRAQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Hexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
		450	2,14						
400	2,3	407	2,8	405	3	415	2,7	425	3,17
297 (Ep)	3,16	300	4,46	300 (Ep)	3,94	300	3,24	300	4,1
283	3,30	290	4,50	287	4	290	3,30	290	4,15
283	3,5			230	4,3	233	3,6	244	4,14

Concentration : $10^{-5} \leqslant C \leqslant 10^{-3}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1cm

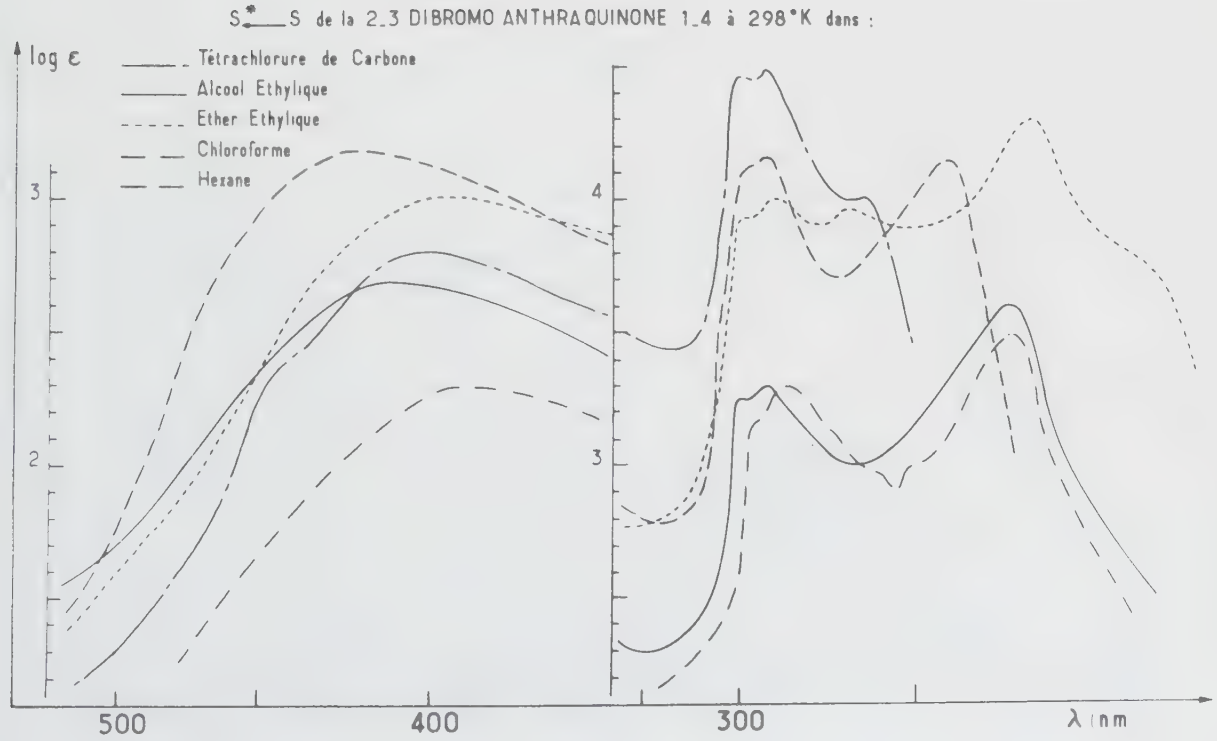


Fig. V,8

Tableau V, 6 LES ANTHRAQUINONES 1-4
(Absorption à 298° K dans $CHCl_3$)

AQ 1-4		2M. AQ 1-4		2cl. AQ 1-4		2Br. AQ 1-4		2,3Br. AQ 1-4	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
517	2,04								
410	3,5	407	3,74	420	3,74	415	3,78	425	3,17
297	4,2	297	4,26	312	4,25			300	4,1
288	4,15	284	4,14	286	4,26	284	4,46	290	4,16
		266	4,30	277	4,34				
276 (Ep)	3,65								
253	3,73								
236	4,80	238	4,40	240	4,75	243	4,2	244	4,14

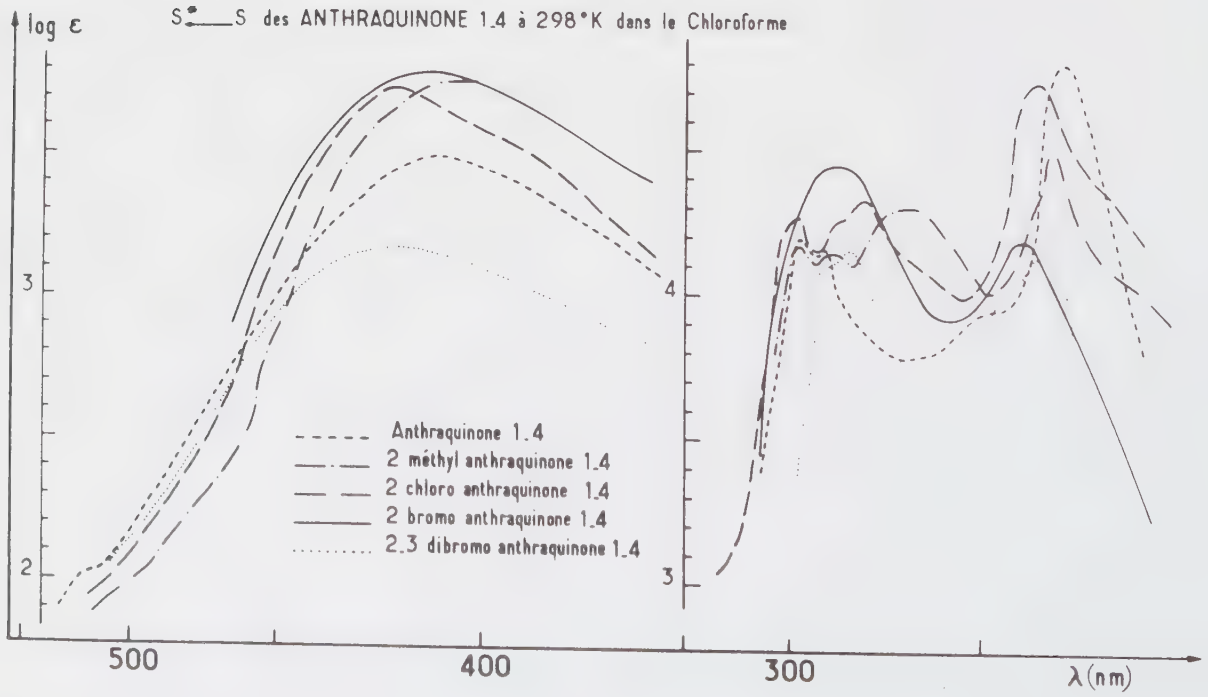


Fig. V, 9

Dans l'ensemble des spectres obtenus, on peut en général distinguer les systèmes de bandes suivantes :

1°/ Deux bandes ultra-violettes dont les maximums ont respectivement pour longueur d'onde 280 et 250 nm.

2°/ Une bande, assez large d'intensité moyenne dont le maximum se trouve en 400 nm.

Ces trois bandes qui présentent un effet bathochrome dans les solvants polaires sont dues à des transitions S ($\pi\pi^*$) ← S, les deux bandes ultra-violettes ayant été attribuées respectivement aux transitions $^1A_1$, $^1B_2 \leftarrow {}^1A$ et $^1B_2$, $^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ (1) (7).

En ce qui concerne la bande visible (400 nm) les légers effets hypsochromes quand on passe aux dérivés méthylés et bathochromes quand on passe aux dérivés halogénés (Tableau V, 6), laissent supposer qu'en plus de son caractère ($\pi\pi^*$), le caractère ($n\pi^*$) n'y est pas totalement absent.

Récemment, à 77° K et à partir d'une solution de l'AQ 1-4 dans le mélange chlorobenzène - hexane, SHCHEGLOVA (9) a pu observer que cette large bande se décompose dans le visible en deux bandes dont la composante la moins intense subit un déplacement hypsochrome qui montre le caractère ($n\pi^*$) de cette bande.

3°/ Entre 450 et 500 nm, le système de bandes réduit à quelques épaulements, est obtenu surtout pour le composé non substitué, le fait que ces bandes subissent un léger déplacement hypsochrome sous l'effet des solvants polaires et leur intensité relativement faible par rapport aux bandes U. V. sont en faveur d'une transition S ($n\pi^*$) ← S.

IV - LUMINESCENCE DES ANTHRAQUINONES 1-4

Nous avons obtenu la photoluminescence des anthraquinones 1-4 à partir de solutions rigidifiées à 77° K. La radiation excitatrice est la raie indigo du mercure (λ = 436 nm). Comme la durée de vie de ces émissions est de l'ordre de 10^{-3} s, nous avons pu améliorer l'intensité et la qualité des spectres de l'anthraquinone 1-4, de la 2 méthyl et de la 2 bromo anthraquinone en utilisant un phosphoroscope de type Becquerel.

Dans les tableaux V, 7 à V, 11 nous reportons les fréquences des raies observées, leur intensité, ainsi que leur attribution ; nous reportons également les enregistrements des spectres correspondants et relatifs à l'anthraquinone 1-4, la 2 méthyl, la 2 chloro, la 2 bromo et la 2, 3 dibromo anthraquinone 1-4 (Fig. V, 10 à V, 14).

Les spectres obtenus, identiques pour tous ces composés, ont même allure que l'émission T → S du naphtalène (12). En tenant compte de la largeur de quelques bandes ainsi que de l'indétermination de l'ordre de 100 cm sur la raie (0 - 0), nous retrouvons par l'analyse vibrationnelle les fréquences principales du naphtalène (12 (B), donc du squelette aromatique de l'anthraquinone 1-4 à l'état fondamental.

Tableau V, 7

L'ANTHRAQUINONE 1-4
(Emission T → S à 77° K dans l'heptane)

νcm^{-1}	$\Delta\nu\ cm^{-1}$	Attributions
20 025 (ff)		
19 930 (ff)		
19 810 (ff)		
19 715 (mF)	0	
19 600 (F)	115	ν(Cycle)
19 450 (f)	265	ν(Cycle)
19 215 (f)	500	Cycle
19 065 (TF)	650	Cycle
18 865 (F)	850	Cycle ou γ(C - H)
18 590 (f)	1 125	β(C - H)
18 025 (TF) (large)	1 690 $\pm$ 115	Cycle (C - C)
17 405 (F) (large)	2 310	1 690 + 650
16 980 (f)	2 735	1 690 + 1 125
16 350 (F) (large)	3 365	2 x 1 690
16 050 (ff)	3 665	2 x 1 690 + 265
15 310 (f)	4 405	2 x 1 690 + 650

Tableau V, 8

LA 2 METHYL ANTHRAQUINONE 1-4
(Emission T → S à 77° K dans l'heptane)

νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions	Naphtalène (13)
19 690			
19 845 (F)	0		
19 735 (TF)	110	ν(Cycle)	176
19 590 (f)	255	ν(Cycle)	
19 370 (f)	475	Cycle	512 (TF)
19 180 (TF)	665	Cycle	618
19 020 (F)	825	Cycle ou γ(C - H)	763 ou 783 (mF)
			1 025 ; 1 050 (mF)
18 380 (f)	1 465	Cycle	1 460
18 170 (TF) (large)	1 675 $\pm$ 110		1 585 (F)
17 720 (f)	1 125	1 675 + 475	
17 575 (F) (large)	2 270	1 675 + 665	
17 355 (f)	2 490	1 675 + 825	
16 750 (f)	3 095	1 675 + 1 465	
16 450 (F)	3 395	2 x 1 675	
16 000 (f)	3 845	2 x 1 675 + 475	
15 100 (mF)	4 745	2 x 1 675 + 1 465	

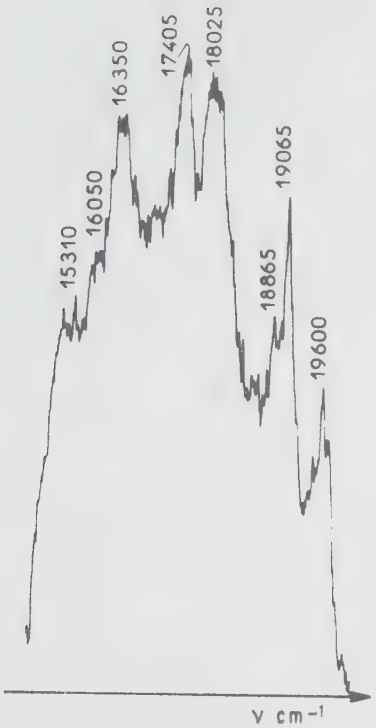


Fig. V, 10

T → S à 77° K de 10^{-3} AQ 1-4 en solution dans l'heptane ; λ_{Hg} = 436 nm

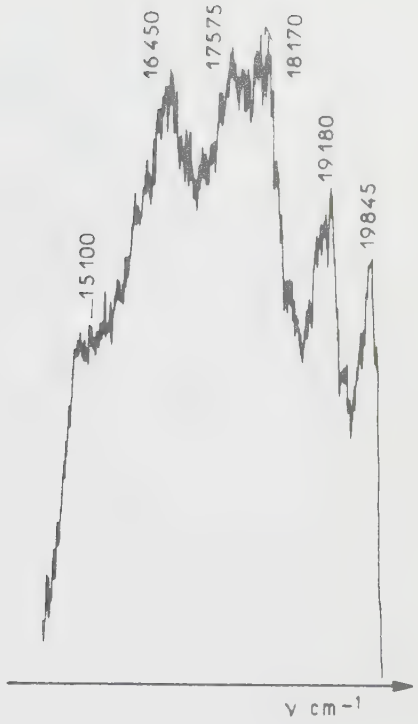


Fig. V, 11

T → S à 77° K de 10^{-3} 2M.AQ 1-4 en solution dans l'heptane ; λ_{Hg} > 310 nm

Tableau V, 9

LA 2 CHLORO ANTHRAQUINONE 1-4

(Emission T → S à 77° K dans le Cyclohexane)

ν cm^{-1}	Δν cm^{-1}	Attributions
19 660 (mF)	0	
19 570 (m)	90	ν(Cycle)
19 420 (TF)	240	ν(Cycle)
19 255 (f)	405	Cycle
19 045 (f)	615	Cycle)
18 850 (f)	810	Cycle
18 730 (f)	930	γ(C - H)
18 250 (f)	1 410	Cycle
17 810 (F) (large)	1 850	1 610 + 240
17 300 (mF) (large)	2 360	1 610 + 615
16 670 (mF) (large)	2 990	1 610 + 1 410
16 350 (f)	3 310	2 x 1 610
15 700 (f)	3 960	2 x 1 610 + 615

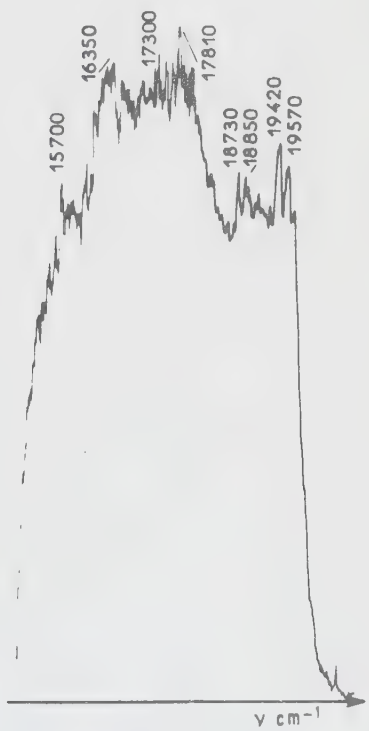


Fig. V, 12

T → S à 77° K de 10^{-3} 2Cl.AQ 1-4 en solution dans le cyclohexane λ_{Hg} = 436 nm

Tableau V, 10

LA 2 BROMO ANTHRAQUINONE 1-4
(Emission T → S à 77° K dans l'heptane)

νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions
19 660 (F)	0	
19 490 (f)	170	ν(Cycle)
19 160 (F)	500	Cycle
18 850 (f)	810	Cycle ou γ(C - H)
18 480 (f)	1 180	β(C - H)
17 900 (F)	1 760	1 620
17 470 (F)	2 190	1 620 + 500
17 300 (f)	2 360	1 620 + 810
16 800 (f)	2 860	1 620 + 1 180
16 300 (F)	3 360	2 x 1 620
15 310 (mF)	4 350	2 x 1 620 + 1 180

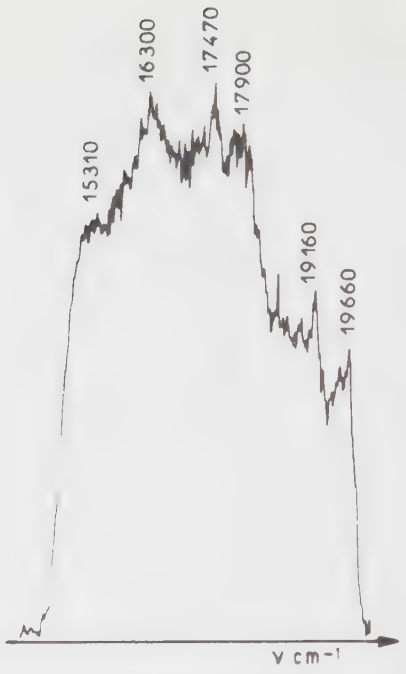


Fig. V, 13

T → S à 77°K d'une solution de 10^{-3} 2Br.AQ 1-4 dans l'heptane; λ_{Hg}=436nm

Tableau V, 11

LA 2,3 DIBROMO ANTHRAQUINONE 1-4
(Emission T → S à 77° K dans l'hexane)

νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions
19 570 (mF)	0	
19 430 (f)	140	ν(Cycle)
19 110 (f)	460	Cycle
18 400 (f)	1 170	β(C - H)
17 900	1 670	1 585 $\pm$ 100
17 350 (mF)	2 220	1 670 + 460
16 900	2 670	1 670 + 1 170
16 450	3 120	2 x 1 670
15 400	4 170	2 x 1 670

Fig. V, 14

T → S à 77°K d'une solution de $0,5 10^{-2}$ 2,3Br.AQ 1-4 dans l'hexane; λ_{Hg}=436nm

On peut ainsi considérer que les fréquences de vibration à 1 690 cm^{-1} pour l'AQ 1-4, à 1 675 cm^{-1} pour la 2M.AQ 1-4 et à 1 670 cm^{-1} pour la 2,3Br.AQ 1-4 peuvent être attribuées à la fréquence du squelette du naphtalène à 1 585 cm^{-1} perturbée par la vibration $\nu(C = O)$ à 1 650 cm^{-1}. Cette hypothèse tient compte du mélange des caractères $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ de la transition correspondante en absorption qui a son maximum en 400 nm.

Tout récemment avec une solution rigidifiée à 77° K de l'anthraquinone 1-4 dans le mélange chlorobenzène - hexane, SHCHEGLOVA (5) a obtenu un spectre diffus, formé de bandes larges où il a pu mettre en évidence les fréquences vibrationnelles 1 600 et 656 cm^{-1}.

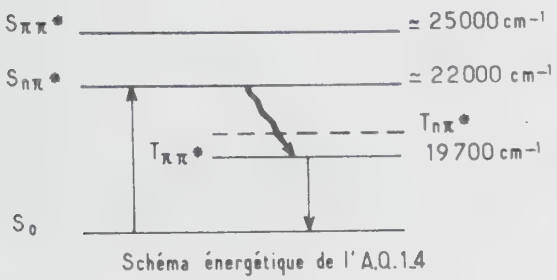


Schéma énergétique de l'A.Q.1.4

Fig. V, 15

L'étude expérimentale de l'absorption nous a permis de placer le niveau S ($n\pi^*$) plus bas que le niveau S ($\pi\pi^*$).

L'allure du spectre d'émission T → S rappelant celui du naphtalène, la longue durée de vie de cette émission, la présence des fréquences caractéristiques des cycles dans la plupart de ces composés anthraquinoniques, l'absence de la fréquence de valence du groupement C = O prouvent que l'état émetteur est un état triplet de nature $\pi\pi^*$.

Le schéma énergétique des anthraquinones 1-4 est par conséquent différent des deux paraquinones précédentes par la possition respective des états T ($n\pi^*$) et T ($\pi\pi^*$).

B I B L I O G R A P H I E

V - LES ANTHRAQUINONES 1-4

(1) C. LEIBOVICI ; Thèse Bordeaux 1967
(2) M.L. JOSIEN, J. DESCHAMPS ; J. Chim. Phys. 52, 213, 1955
(3) J. DESCHAMPS ; Thèse Bordeaux 1956
(4) M. SCHVOERER ; Thèse Bordeaux 1970
(5) N.A. SHCHEGLOVA, M. GORELIK ; Russ. J. Phys. Chem. 44, 1705, 1970
(6) B. POQUET ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1958
(7) J. ARRIAU ; Thèse Bordeaux 1968
(8) H. HARTMAN, E. LORENZ ; Z. Naturforsch, 7a, 360, 1952
(9) C. LEIBOVICI ; Theoret. Chim. Acta, 4, 321, 1966
(10) M. ALLEAUME ; Thèse Bordeaux 1962
(11) A. COHEN ; Thèse Bordeaux 1968
(12) Y. MEYER ; Thèse Bordeaux 1960
(13) M. CHAILLET, J. RAYMOND, J. DESCHAMPS ; J. Chim. Phys. 68, 225, 1971
(14) C. LEIBOVICI, F. DUPUY, J. DESCHAMPS ; C.R. Acad. Sc. 264B, 299, 1967.

CHAPITRE VI

LES NAPHTACENEQUINONES 1-4

ou

(Tetracènequinones 1-4)

Cette étude se rapporte à la naphtacènequinone (TQ 1-4) et à ses dérivés monométhylé (2M.TQ 1-4), monochloré (2Cl.TQ 1-4) et monobromé, (2Br.TQ 1-4) en position 2.

I - GEOMETRIE DES NAPHTACENEQUINONES 1-4

La littérature ne mentionne à notre connaissance aucune étude expérimentale aux Rayons X déterminant la structure moléculaire des naphtacènequinones ; cependant quelques dimensions principales (Fig. VI, 1) concernant la naphtacènequinone ont été prévues théoriquement par LEIBOVICI (1).

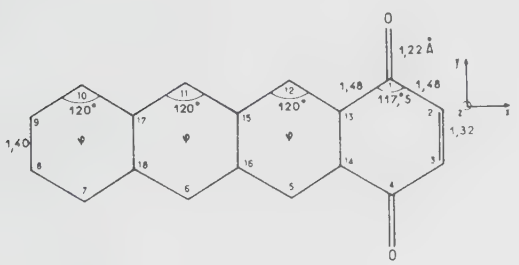


Fig. VI, 1

En partant des mêmes critères que pour la PBQ, la NQ 1-4 et l'AQ 1-4 (valeur 1,32 A° pour la distance $C_2 = C_3$ (1), diagramme moléculaire (2)), on vérifie que la naphtacènequinone a les caractéristiques d'une quinone "vraie" : deux groupements carbonyles, séparés par une double liaison localisée et accolés à trois noyaux aromatiques rappelant ceux de l'anthracène (3). La naphtacènequinone appartient au groupe de symétrie C_{2v} dont les éléments ont été rappelés au Chapitre des naphtoquinones 1-4.

II - ETUDE DE L'ABSORPTION DES NAPHTACENEQUINONES 1-4

Dans un mémoire antérieur (4), nous avons publié nos résultats concernant l'absorption des naphtacènequinones 1-4 dans différents solvants et en particulier dans le nonane qui semble être le solvant où ces quinones donnent les émissions les mieux structurées.

Le dioxane a été d'autre part utilisé par ARRIAU (5) qui a comparé ses résultats expérimentaux (fréquences des maxima des bandes, leur intensité et leur déplacement sous l'effet des solvants) à ceux prévus théoriquement par LEIBOVICI (1) (6) (7).

Dans le présent travail, outre ces solvants, nous avons utilisé l'octane et le décane qui nous ont permis d'obtenir des spectres d'émission mieux structurés et plus intenses qu'avec le nonane.

Nous rapportons dans les Tableaux VI, 1 à VI, 6 les fréquences et l'intensité des bandes des spectres d'absorption (Fig. VI, 2 à VI, 7).

Tableau VI, 1 LA NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Hexane		Heptane		Octane		Nonane		Decane	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
525	2,7	525	2,47	524	2,35			525	2,6
485	2,8	485	2,55	482	2,44	475	2,50	485	2,68
460	2,7	455	2,46	450	2,34	451	2,57	455	2,62
426	2,65	425	2,46	425	2,3	425	2,40	425	2,66
400	2,6	399	2,42	399	2,2	404	2,34	396	2,53
						382	2,27		
342	3,2	340	3,2	341	3,33	335	3,40	341	3,24
325	3	325	3,14	325	3,26	320 (Ep)	3,30	325	3,16
		310 (Ep)	3,06	310 (Ep)	3,16				
				265 (Ep)	3,46	276 (Ep)	3,40		
256	3,38	260	3,4	247	3,77	257	4,26	259	3,93
				230	3,4				

Concentration : $10^{-5} \leqslant C \leqslant 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule : 2 ; 1 cm

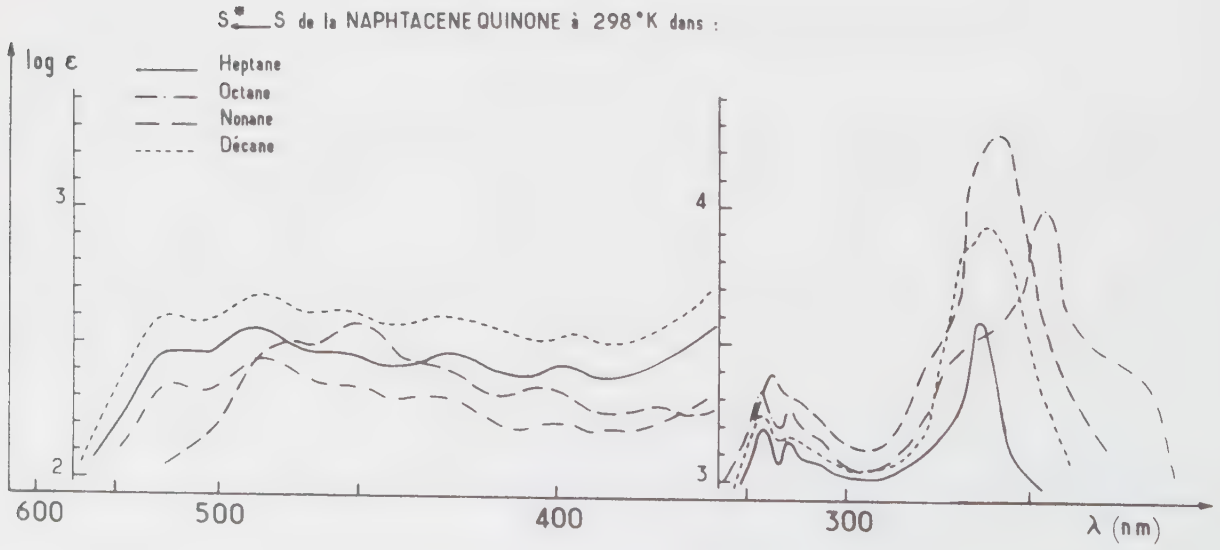


Fig. VI, 2

Tableau VI, 2 LA NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
524	2,64	516 (Ep)	2,86						
485	2,72	490	3,12	489	3,2	505	3,33	474	3,88
463	2,65								
426	2,60	434	3,03	427	3,06	426	3,16	407	3,6
400	2,55	406	3	399	3	401	3,1	385	3,5
341	3,45	343	4,34	342	4,58	340	3,84	345	4,38
322	3,30	327	4,30	324	4,44	325	3,7	327	4,24
307 (Ep)	3,07	310 (Ep)	4	310 (Ep)	4,14			315 (Ep)	3,84
259	4,16	262	4,55	265	4,29	257	4,44	263	5(?)
						227	3,7	235 (Ep)	4,1

Concentration : $10^{-5} \leqslant C \leqslant 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule:2 ; 1 cm

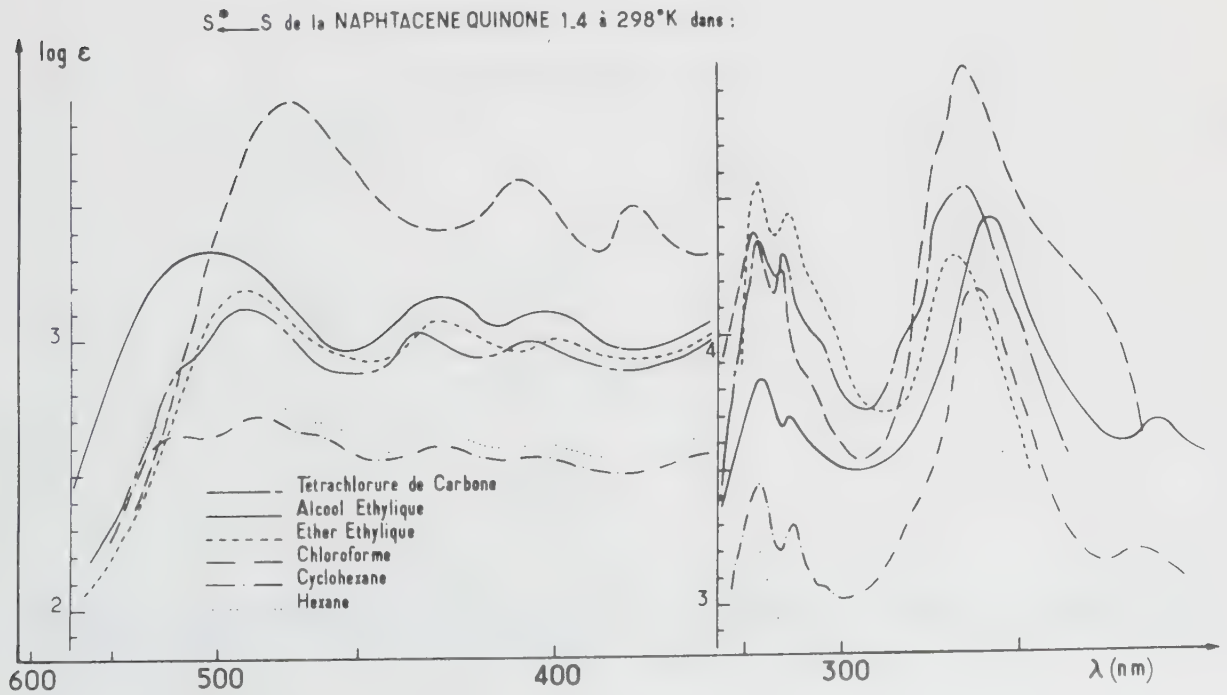


Fig. VI, 3

Tableau VI,3 LA 2 METHYL NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Hexane		Nonane		Dioxane		CCl_4		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
4,75	2,8	465	2,9			475 (Ep)	2,9				
445	2,81	441	2,94	450	2,97	450	3,06	475	2,89	469	3
421	2,74	418	2,86								
400	2,68	396	2,76	399	2,80	399	2,86	407	2,74	404	2,79
378	2,62	377	2,76	379	2,70	379	2,82	386	2,71	385	2,76
337	3,4	338	3,47	340	4,10	341	4	340	3,5	341	4,18
324	3,28	323	3,38	325	3,93	325	3,76	326	3,4	317	4
309 (Ep)	3,15	305 (Ep)	3,16	308 (Ep)	3,56			305 (Ep)	3,22	300 (Ep)	3,58
257	3,56	261	3,58	260	4,5(?)	271	4	260	4	265	4,18
235	3,2	230	3,1								

Concentration : $10^{-5} \leq C \leq 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

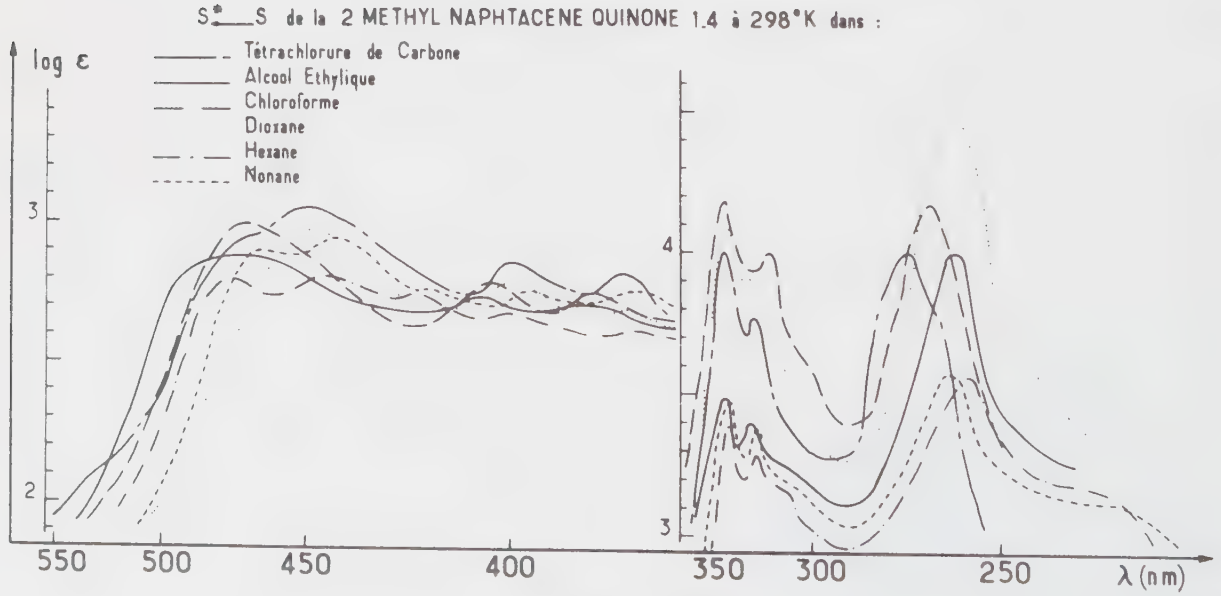


Fig. VI, 4

Tableau VI,4 LA 2 CHLORO NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Nonane		Dioxane		CCl_4		Ether Ethyl.		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
475 (Ep)	3,62										
450	3,68	452	3,81	475	3,78	463	3,82	474	3,66	481	3,75
403	3,56	402	3,59	408	3,68	406	3,74	407	3,36	410	3,34
379	3,47	380	3,52	385	3,66	383	3,71	384	3,28	386	3,23
341	4,2	340	4,13	341	4,18	342	4,22	341	4,19	345	4,29
325	4,14	326	4,04	329	4,15	326	4,07	326	4,06	333	4,25
310 (Ep)	3,92	315 (Ep)	3,75	320 (Ep)	4			316 (Ep)	3,74	315 (Ep)	4
262	4,23	265	4,26	264	4,19	271	4,14	263	4,3	276	4,3
								228	3,64		

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule:1 ; 2 cm

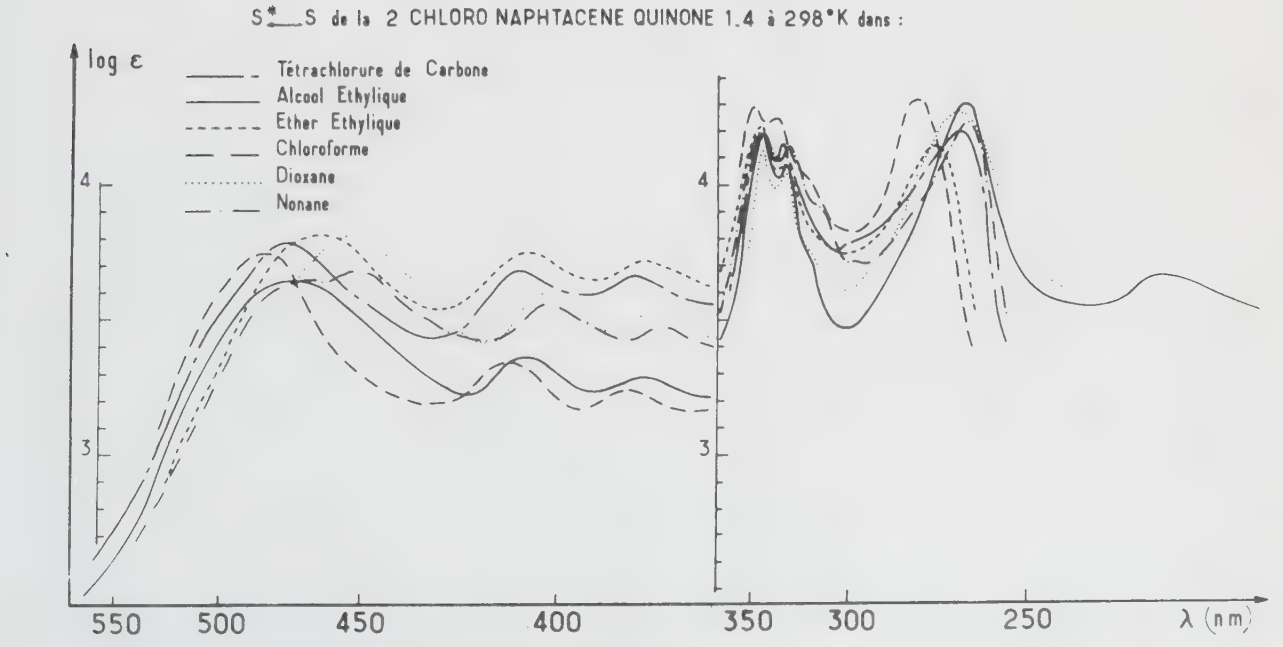


Fig. VI,5

Tableau V I,5 LA 2 BROMO NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Absorption à 298° K)

Nonane		Dioxane		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
474	3,7						
		465	3,38	470	3,80	481	3,7
452	3,75						
403	3,66	405	3,14	405	3,72	410	3,46
380	3,60	383	3,13	384	3,68	385	3,4
340	4,2	343	3,85	332	4,2	345	4,26
325	4,16	327	3,70	317	4,04	330	4,07
311 (Ep)	4						
260	4,29	262	4,23	262	4,23	266	4,36

Concentration : $10^{-4} \leq C \leq 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

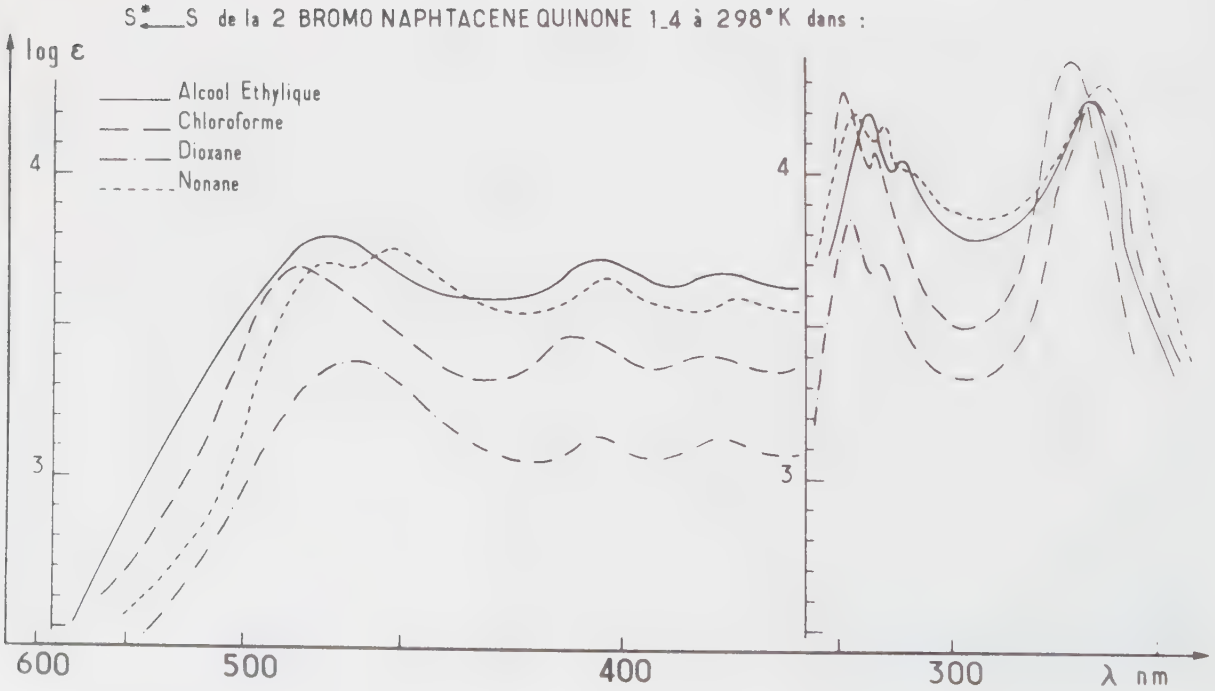


Fig. VI,6

Tableau VI, 6 LES NAPHTACENEQUINONES 1-4
(OU TETRACENE QUINONES 1-4)(TQ 1-4)
(Absorption à 298° K dans le chloroforme)

TQ 1-4		2M. TQ 1-4		2Cl. TQ 1-4		2Br. TQ 1-4	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
474	3,88	469	3	481	3,75	481	3,7
407	3,6	404	2,79	410	3,34	410	3,46
385	3,5	385	2,76	386	3,23	385	3,40
345	4,38	341	4,18	345	4,29	345	4,26
327	4,24	317	4	333	4,25	330	4,07
315 (Ep)	3,84	300 (Ep)	3,58	315 (Ep)	4		
263	5 (?)	265	4,18	276	4,3	266	4,36

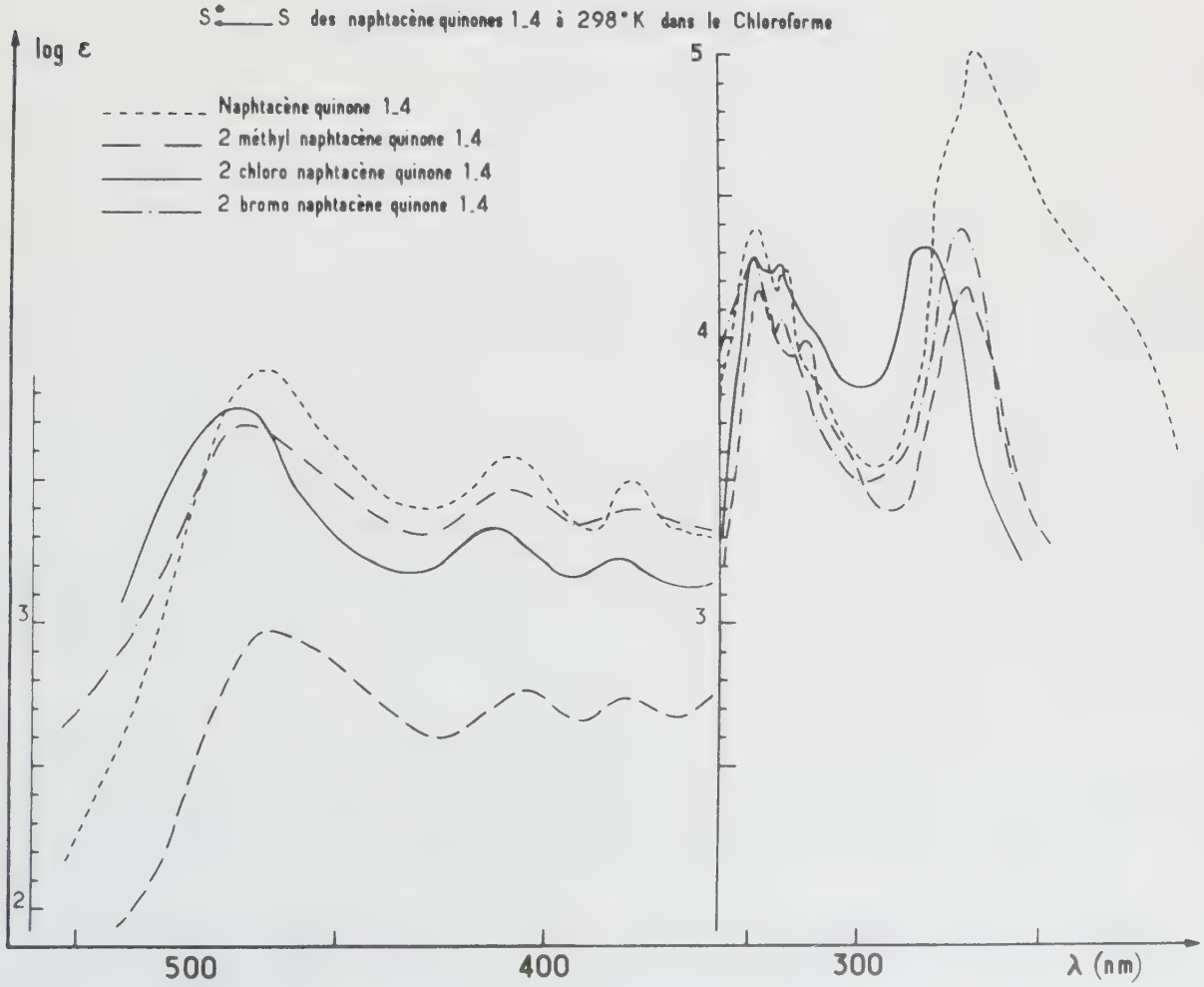


Fig. VI, 7

Pour cette famille, les spectres électroniques comprennent quatre régions bien distinctes :

1 - Région entre 19 000 et 25 000 cm^{-1} (525 et 390 nm)

Pour tous les composés de cette famille, nous obtenons dans cette région un système de bandes assez intenses (log $\varepsilon \simeq 2$) qui présente une structure quel que soit l'hydrocarbure saturé utilisé comme solvant.

Les intensités relativement fortes des maxima de ce système, l'analogie qu'il présente avec le système des bandes visibles des naphtacènes (Fig. VI, 8), et le fait qu'on peut attribuer sans équivoque cette bande à une

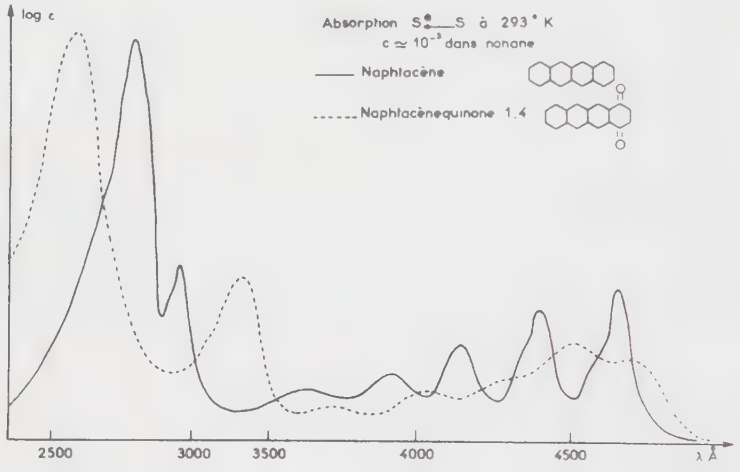


Fig. VI, 8

transition $^{*}\pi \leftarrow \pi$ pour les dérivés substitués (effet des solvants, analyse vibrationnelle du spectre d'absorption à 77° K) suggèrent en premier lieu l'attribution de ces bandes à une transition S ($\pi\pi^{*}$) ← S.

Mais comme pour tous ces composés qui possèdent des doublets libres appartenant à des orbitales antiliantes, on doit attendre dans cette région visible une transition de type $^{*}\pi \leftarrow n$. Or, l'effet de polarité des solvants sur les fréquences des maxima est difficile à mesurer, car avec les solvants polaires la structure disparaît. En utilisant les enveloppes des bandes, on n'observe pas de déplacement significatif lorsqu'on passe d'un alcane à un solvant polaire. Seul un léger effet hypsochrome des méthylés et bathochrome des halogénés sur les λ maximums de cette bande traduit un caractère $n\pi^{*}$ de la transition correspondante (Tableau VI, 6).

Si pour cette bande visible, la plupart des critères précédents sont en faveur d'une attribution $\pi\pi^{*}$, on doit également tenir compte d'une faible contribution du caractère $n\pi^{*}$, les bandes correspondantes seraient dans ce cas là totalement masquées par les bandes intenses du massif $\pi\pi^{*}$ (1) (6) (7).

Signalons que la théorie (1) prévoit deux transitions $^{1}B_{2}$, $^{1}A_{1} \leftarrow {}^{1}A_{1}$ pour ce système de bandes dans le visible.

2 - Le deuxième système en 30 000 cm^{-1} (340 nm) formé de trois bandes π , π^* correspondrait aux transitions $^1A_1$, $^1B_2$, $^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ (1).

3 - La bande très intense en 39 000 cm^{-1} (260 nm), également de nature $\pi\pi^*$, serait liée aux transitions théoriques $^1B_2$, $^1A_1$, $^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$.

4 - Quant à la dernière bande en 43 000 cm^{-1} (230 nm) qui n'apparaît qu'avec quelques solvants, son intensité est relativement faible par rapport à la précédente. Elle serait attribuée à la transition $^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ (1).

III - ETUDE DE L'EMISSION DES NAPTHACENEQUINONES

1 - Analyse de nos résultats expérimentaux

Les spectres les mieux structurés ont été observés avec les solutions dans l'octane, le nonane ou le décane.

Toutes ces émissions ont été obtenues en quelques minutes de pose à partir d'une excitation monochromatique centrée sur λ_{Hg} = 436 nm. Leur durée de vie très courte (< 10^{-4} s) ne permet pas de les observer à travers un phosphoroscope Becquerel.

Nous reportons dans les tableaux VI, 7 à VI, 10 l'analyse vibrationnelle correspondant aux enregistrements reproduits sur les Fig. VI, 9 à VI, 12.

Tableau VI ,7

LA NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Emission à 77° K en solution dans le nonane)

νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions
20 145 (mF)		(0 - 0)
20 050 (mF)	95	
17 790 (F)	355	395 (Anthracène)
19 600 (f)	545	
19 365 (ff)	780	
19 145 (ff)	1 000	1 000 (Anthracène)
18 650 (TF)	1 495	1 405 (Anthracène)
18 260 (TF)	1 885	1 495 + 355
17 300	2 845	1 885 + 1 000
17 000	3 145	1 495 + 1 495
16 650 (TF)	3 495	1 495 + 1 885
15 700 (mF)	4 445	1 495 + 1 885 + 1000
15 300 (F)	4 845	2 x 1 495 + 1 885

Fig. VI, 9

Emission à 77° K de la TQ 1-4 en solution de 10^{-3} mole l^{-1} dans le nonane ; λ_{Hg} = 436 nm

Tableau VI, 8

LA 2 METHYL NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Emission à 77° K en solution dans le décane)

ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Attributions
20 565 (F)		
20 305 (m)	260	
20 125 (F)	440	395 (Anthracène)
19 870 (m)	695	
19 680 (m)	885	
19 440 (f)	1 125	1 000 (Anthracène)
19 120 (TF)	1 445	1 405 (Anthracène)
18 670 (TF)	1 895	1 445 + 440
18 150	2 415	
17 650	2 915	2 x 1 445
17 400 (TF)	3 165	1 895 + 1 125
17 200	3 365	1 895 + 1 445
16 000 (TF)	4 565	1 895 + 1 445 + 1 125
15 300	5 265	

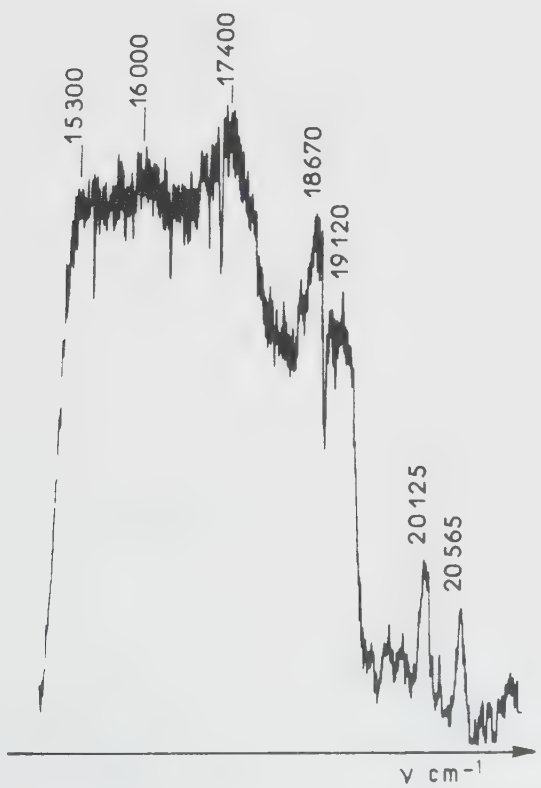


Fig. VI, 10

Emission à 77° K de la 2M.TQ 1-4 en solution de 10^{-3} mole l^{-1} dans le décane ; λ_{Hg} = 436 nm

Tableau VI, 9

LA 2 CHLORO NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Emission à 77° K en solution dans le décane)

νcm^{-1}	$\Delta \nu cm^{-1}$	Attributions
20 225 (f)		
20 060 (F)	165	
19 800 (F)	425	395 (Anthracène)
19 605 (f)	620	
19 310 (f)	915	1 000 (Anthracène)
18 475 (F)	1 750	1 585 (1 750 - 165) (Anthracène)
18 000 (F)	2 225	1 750 + 425
17 600 (f)	2 625	1 585 + 915 + 165
16 400 (mF)	3 425	2 x 1585 + 2 x 165
15 250 (mF)	4 575	(1 585 + 165 + 425) 2

Tableau VI, 10

LA 2 BROMO NAPHTACENEQUINONE 1-4
(Emission en solution à 77° K dans le décane)

νcm^{-1}	$\Delta \nu cm^{-1}$	Attributions
20 140 (mF)		
19 825 (mF)	315	
19 710 (F)	430	395 (Anthracène)
19 460 (mF)	680	
19 365 (ff)	775	
19 025 (f)	1 115	1 000 (Anthracène)
18 620 (TF)	1 520	1 405 (Anthracène)
18 120 (TF)	2 020	1 520 + 430
17 150 (mF)	2 990	2 x 1 520
16 700 (TF)	3 440	2 x 1 520 + 430
15 350 (TF)	4 790	3 x 1 520

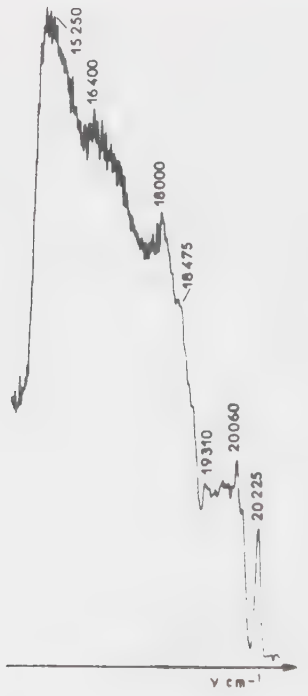


Fig. VI, 11

Emission à 77°K d'une solution de 10^{-3} mole l^{-1} de la 2Cl.TQ 1-4 dans le décane ; λ_{Hg} = 436 nm

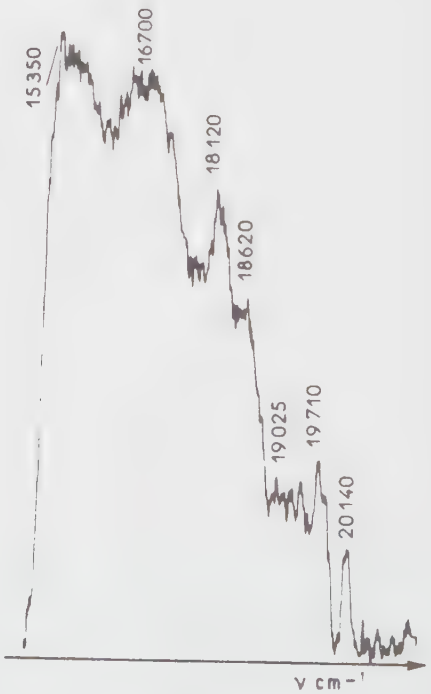


Fig. VI, 12

Emission à 77°Kd'une solution de 10^{-3} mole l^{-1} de la 2Br.TQ 1-4 dans le décane λ_{Hg} = 436 nm

2 - Discussions et interprétation

Nous groupons dans le tableau VI, 11 l'ensemble des résultat des émissions de ces composés en solution dans différents solvants à 77° K.

Nous donnons les fréquences des raies origines et les progressions principales résultant de l'analyse vibrationnelle de ces spectres d'émission.

Tableau VI ,11

TQ 1-4	2M.TQ 1-4	2Cl.TQ 1-4	2Br.TQ 1-4	Anthracène
20 145 cm^{-1}	20 565 cm^{-1}	20 225 cm^{-1}	20 140 cm^{-1}	Origine
355	440	425	430	395
1 000	1 125	915	115	1 000
1 495	1 445	1 585	1 520	1 405

Pour toutes ces quinones, nous retrouvons donc les fréquences qu'on peut attribuer au noyau anthracénique, ce qui est en faveur d'une nature π, π^* du niveau excité correspondant et en accord avec l'évolution constatée dans le calcul du diagramme moléculaire.

Cette émission qui ne peut être observée à travers un phosphoroscope rapide (6 000 tours par minute) a donc une durée de vie inférieure à 10^{-4} seconde plus courte que celle des paraquinones étudiées jusqu'à présent.

D'autre part comme la raie (0 - 0 de cette émission se situe au voisinage de 20 200 cm^{-1}, donc proche de la bande origine du système $\pi\pi^*$, on peut donc admettre que l'émission obtenue est une fluorescence S ($\pi\pi^*$) → S et par conséquent proposer pour ces composés le schéma énergétique ci-joint (Fig. VI, 13).

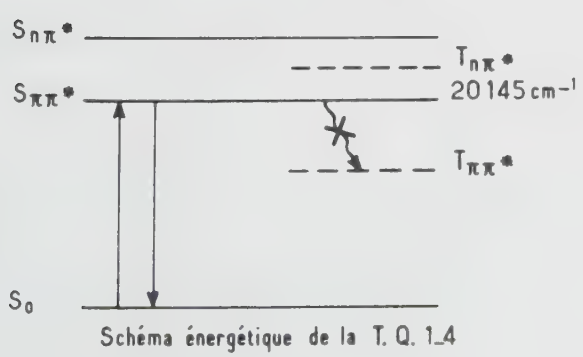


Schéma énergétique de la T. Q. 1-4

Fig. VI, 13

On constate une inversion de la position des états singulets $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ si on compare la TQ 1-4 aux paraquinones inférieures.

Pour les états triplets, aucune expérience ne nous a permis de les mettre en évidence. On peut cependant le situer approximativement sur ce schéma. En effet le triplet $n\pi^*$ ne peut être situé qu'au-dessus du niveau S(π puisque l'efficacité de la conversion interne S ($\pi\pi^*$) → T ($n\pi^*$) entrainera une émission de phosphorescence à partir de ce niveau.

En ce qui concerne le triplet $\pi\pi'$, l'analogie de la fluorescence observée avec celle de l'anthracène, nous permet de le placer en dessous de 14 700 cm^{-1} niveau d'énergie du triplet de l'anthracène correspondant au système $\pi\pi^*$ de la naphtacènequinone.

B I B L I O G R A P H I E

VI - LES NAPHTACENE QUINONES 1-4

(1) C. LEIBOVICI ; Thèse Bordeaux 1967
(2) A. COHEN ; Thèse Bordeaux 1968
(3) B.A. PULLMAN : Les théories électroniques de la chimie organique, MASSON Paris, 1962
(4) M. SEBTI ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1966
(5) J. ARRIAU ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1968
(6) F. DUPUY, C. LEIBOVICI, M. SEBTI ; C.R. Acad. Sc. Paris 263B, 1321, 1966
(7) C. LEIBOVICI, F. DUPUY, J. DESCHAMPS ; C.R. Acad. Sc. Paris 264B, 299, 1967

CHAPITRE VII

LES ANTHRAQUINONES 9-10

INTRODUCTION

Dans toutes les paraquinones que nous avons étudiées, les deux groupements C = O sont en bout de chaîne (quinones "vraies") (1) (2) (4). Il nous a paru intéressant de voir comment sont modifiés les spectres d'absorption et d'émission lorsqu'on passe à l'anthraquinone 9-10 où les 2 C = O sont placés entre deux systèmes aromatiques (quinone "méso").

Rappelons que pour les quinones vraies, nous avons vérifié et montré, à partir de leurs absorptions et leurs émissions que le caractère aromatique augmente fortement par rapport au caractère $n\pi^*$ des deux groupements carbonyles quand on passe de la PBQ à la TQ 1-4.

En plus de l'anthraquinone 9-10 (AQ 9-10), nous nous proposons d'étudier les composés suivants : en position β la 2 méthyl (2M.AQ 9-10), la 2,3 diméthyl (2,3M.AQ 9-10) et la 2 Chloro anthraquinone 9-10 (2Cl.AQ 9-10) et en position α la 1 Chloro (1Cl.AQ 9-10), la 1,5 (1,5Cl.AQ 9-10) et la 1,8 dichloro anthraquinone 9-10 (1,8Cl.AQ 9-10).

I - GEOMETRIE DES ANTHRAQUINONES 9-10

Les cristaux d'anthraquinone 9-10 appartiennent au système monoclinique (a = 15,85 A° ; b = 3,98 A° ; c = 7,92 A° ; β = 107°71') (3).

De l'étude du cristal (3), on déduit la structure de la molécule (Fig. VII, 1) ; les mesures expérimentales sont en accord avec les prévisions théoriques (2) (4).

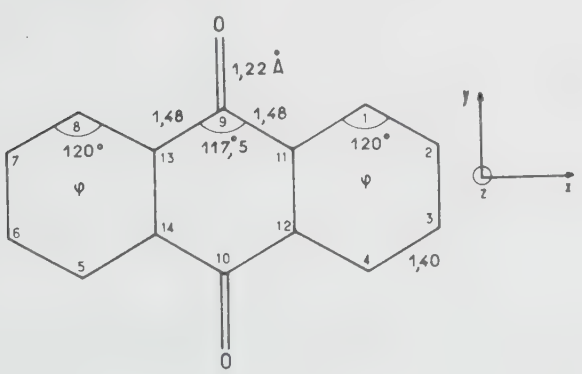


Fig. VII, 1 (4)

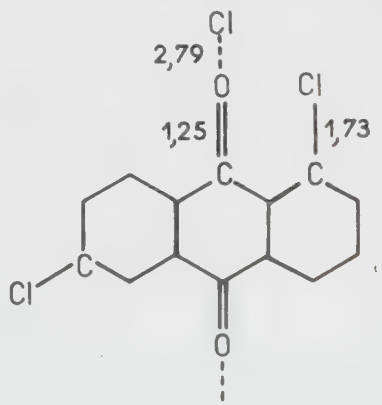


Fig. VII, 2 (6)

La distance $C_2 = C_3 = 1,40$ donc supérieure à 1,32 A°, l'absence en I.R de la fréquence caractérisant la double liaison C = C, et le faible indice de liaison $I_{C=C} = 0,663$ relevé dans le diagramme moléculaire (6) (1) (7) (8) confirment que les noyaux adjacents aux deux groupements C = O ont un caractère aromatique nettement prononcé.

L'AQ 9-10 se présente donc comme un composé à deux groupements C = O où les noyaux aromatiques ne peuvent jouer que le rôle de substituants, ce qui laisse prévoir pour les transitions entre ses états fondamental et excités un caractère $n\pi^*$ très peu perturbé par le reste de la molécule.

Nous donnons dans le tableau VII, 1 les groupes de symétrie des anthraquinones 9-10 que nous étudions.

Tableau VII, 1

AQ 9-10	2M.AQ	2,3M.AQ	1Cl.AQ	2Cl.AQ	1,5Cl.AQ	1,8Cl.AQ
D_{2h}	C_s	C_{2v}	C_s	C_s	C_{2h}	C_{2v}

II - FREQUENCES DES OSCILLATIONS FONDAMENTALES DES AQ 9-10

Le spectre d'absorption I.R des AQ 9-10 a fait l'objet de très nombreuses études tant pour les fréquences fondamentales ν(C = O) (9) (6) (1), β(C - H), γ(C - H) (10) que pour des régions I.R bien déterminées (11) (12). Du point de vue théorique et du point de vue expérimental, des études des spectres de vibrations ont été récemment publiées soit pour l'AQ 9-10 (13) (30) (14) soit pour ses composés chlorés (15), complétées par des données récentes de vibration RAMAN de l'AQ 9-10 (35).

III - ABSORPTION DES ANTHRAQUINONES 9-10

A/ Travaux antérieurs

1°/ Région visible : Elle a été étudiée par SIDMAN (16) sur le cristal dans les mêmes conditions expérimentales que pour la PBQ et la NQ 1-4 (à savoir lumière polarisée et à 4° K).

La transition T ($n\pi^*$) ← S de symétrie $A_u \leftarrow A_g$ en 22 000 cm^{-1} est beaucoup plus faible que celle correspondante de la PBQ.

Comme pour la PBQ et la NQ 1-4, deux transitions S ($n\pi^*$) ← S (B_{2g}, $A_u \leftarrow A_g$) en 23 656 et 23 729 cm^{-1} relatives à un spectre finement structuré ont également été observées par cet auteur.

Signalons aussi l'étude de BORISEVICH (17) se rapportant à l'AQ 9-10 et à ses composés 1Cl. et 1,5Cl.AQ 9-10 à l'état de vapeur.

2°/ Région ultra-violette : Elle a été analysée à l'état de vapeur par SESHAN (18) et plus complètement par SINGH (19). On trouve deux systèmes de bandes de nature $\pi\pi^*$ dont les raies (0 - 0) sont situées respectivement à 27 527 et à 34 280 cm^{-1}. L'analyse vibrationnelle met en évidence à l'état excité les fréquences 223, 375, 865 et 1 591 cm^{-1} correspondant aux fréquences 240 (déformation du cycle), 388 (β Cycle), 892 (γ C - H), 1 330 (β C - H) et 1 678 cm^{-1} (ν C = O) à l'état fondamental. Avec la 1Cl.AQ 9-10, SINGH et coll. (29) ont observé également deux systèmes $\pi\pi^*$ légèrement déplacés vers le rouge par rapport au spectre de l'AQ 9-10.

Les moments de transition de ces deux systèmes $\pi\pi^*$ ont été déterminésexpérimentalement (20) (32) (31) (34).

Nous groupons dans le tableau VII, 2 les différents travaux antérieurs relatifs à l'absorption des AQ 9-10 en solution et à la température ordinaire.

Tableau VII, 2

Solvants ↓ / Composés →	AQ 9-10	2M.—	2,3M.—	2Cl.—	1Cl.—	1,5Cl.—	1,8Cl.—
Ethanol	(21)(22) (17)(23) (24)	(22)(23) (24)	(23)(24)	(23)	(17) (24)	(17)(24)	(17)(24)
Ether Ethyl.	(25)						
$CHCl_3$	(26)						
Pentane	(23)						
Hexane	(23)	(23)	(23)				
Cyclohexane	(24)				(24)	(24)	(24)
Heptane	(27)						
Dioxane	(28)			(28)	(28)	(28)	(28)

Du point de vue théorique, la méthode de HÜCKEL et des méthodes plus élaborées (7) (8) (4) (2) (33) ont été appliquées à l'AQ 9-10, pour déterminer la position, la nature, la symétrie, la force des bandes et les moments de transitions correspondants. Les principaux résultats sont en accord avec les expériences.

B/ Spectre d'absorption des anthraquinones 9-10 en solution à 298° K

1 - Analyse de nos résultats expérimentaux

Nous avons repris l'étude de l'absorption de l'AQ 9-10 et complété les travaux antérieurs en opérant avec des solvants polaires et non polaires et en étendant ces mesures d'absorption à d'autres dérivés de l'AQ 9-10.

Nous rassemblons dans le tableau VII, 3 les résultats de nos mesures se rapportant à l'AQ 9-10 et sur les Fig. VII, 3 à VII, 9 les enregistrements des spectres d'absorption relatifs à ces anthraquinones 9-10. Dans le tableau VII, 4 correspondant à la Fig. VII, 10 nous groupons ces anthraquinones en étudiant leur absorption dans un même solvant, l'hexane pour le visible et l'éthanol pour l'U.V.

Pour les spectres d'absorption des anthraquinones 9-10 il convient de distinguer quatre régions :

1°/ Dans la région visible, la bande que SIDMAN a obtenue avec le cristal (16) et que les Théoriciens (2) attribuèrent à une transition $T \leftarrow S$ de moment parallèle à l'axe y de la molécule.

Cette bande n'a pas été observée en solution, à cause de la très faible valeur du coefficient d'extinction correspondant.

2°/ Le système d'intensité relativement faible au voisinage de 25 000 cm^{-1}, prévu théoriquement à 24 200 cm^{-1} (2), correspond à un état excité S ($n\pi^*$). Il est donc lié au groupement électronique du C = O et le moment de la transition correspondante est parallèle à l'axe x pour l'AQ 9-10 et la 2M. AQ 9-10 (33) (34).

L'intensité des bandes de ce système est plus importante que celle du système correspondant pour les quinones "vraies". Ceci prouve le caractère $n\pi^*$ plus prononcé de l'état excité dans le cas des anthraquinones 9-10.

3°/ Une bande isolée à 31 000 cm^{-1} (320nm) d'intensité moyenne ($\log \varepsilon \simeq 3,5$) de nature $\pi\pi^*$. Son moment de transition est parallèle à l'axe x de la molécule pour l'AQ 9-10 et la 2M.AQ 9-10 (33) (34). D'autres Théoriciens (2) relient cette bande à quatre transitions électroniques B_{1g}, A_g, B_{3u}, $B_{2u} \leftarrow A_g$ les deux premières étant interdites par symétrie.

4°/ Plus loin dans l'ultra-violet, deux systèmes de bandes de très forte intensité de nature $\pi\pi^*$. On les attribue à deux transitions :

(a) - l'une de type $A_g \leftarrow A_g$ au voisinage de 37 000 cm^{-1} (270 nm) dont le moment est parallèle à l'axe y de la molécule (8) (4) (31) (33) (34).

(b) - l'autre de type $B_{3u} \leftarrow A_g$ à 40 000 cm^{-1} (250 nm) de très forte intensité ($\log \varepsilon > 4,5$) et dont le moment est parallèle à l'axe x de la molécule.

Tableau VII,3 L'ANTHRAQUINONE 9-10

(Absorption à 298° K)

Hexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
425	1,7	413	2,17	420	1,75			411	2,06
				413	1,87				
400	1,9	390	2,2			407	1,9	390	2,26
				397	1,95				
377	2	372	2,36	375	2,04			371	2,4
316	3,66	315	3,5	322	3,74	325	3,66	329	3,7
272	4,3			271	4,18	272	4,29	273	4,24
266	4,34			263	4,22	262	4,34	264	4,34
250	4,72	264	3,7	250	4,68	252	4,7	251	4,65
212	3,86			208	3,84	210	4,3		

Concentration : $10^{-5} \leq C \leq 10^{-2}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule:2 ; 1 cm

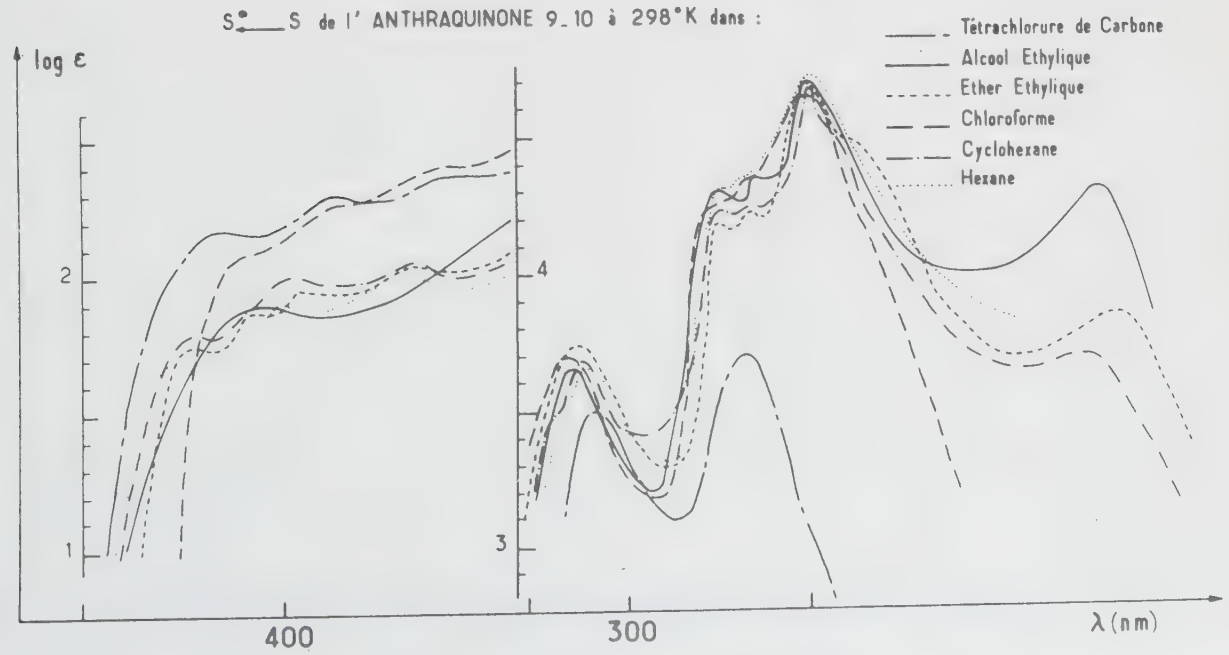


Fig. VII, 3

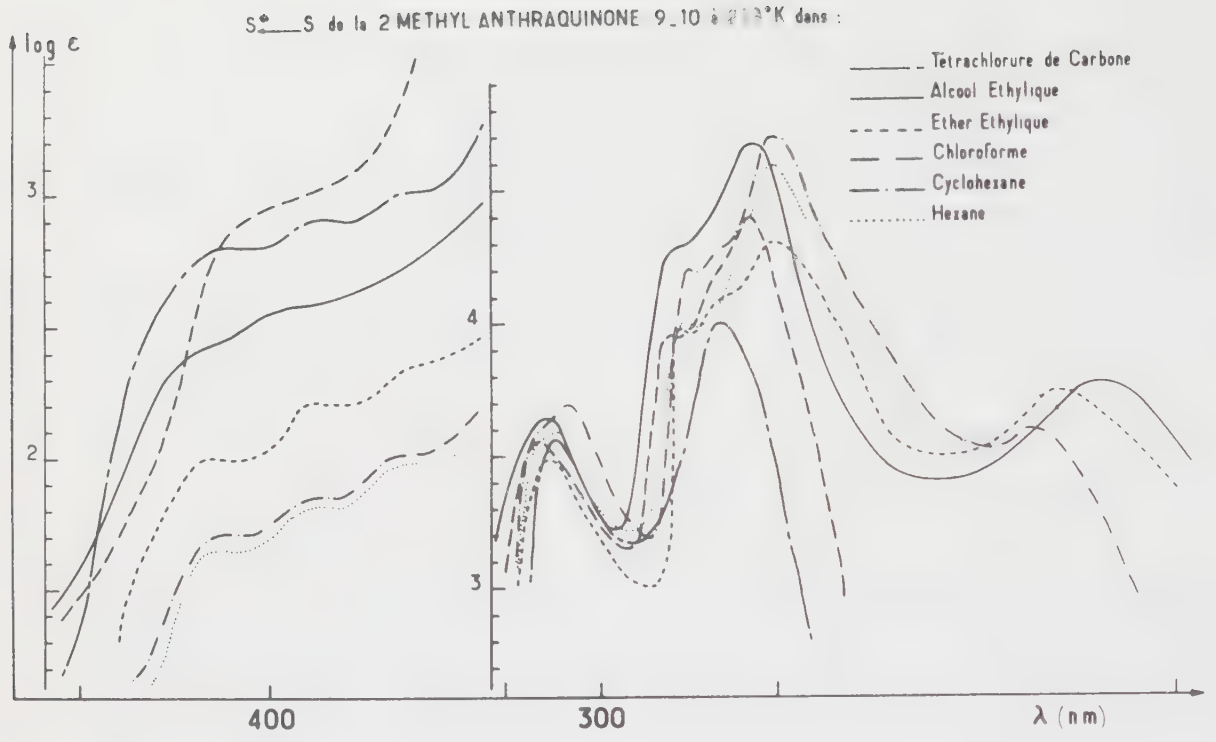


Fig. VII, 4

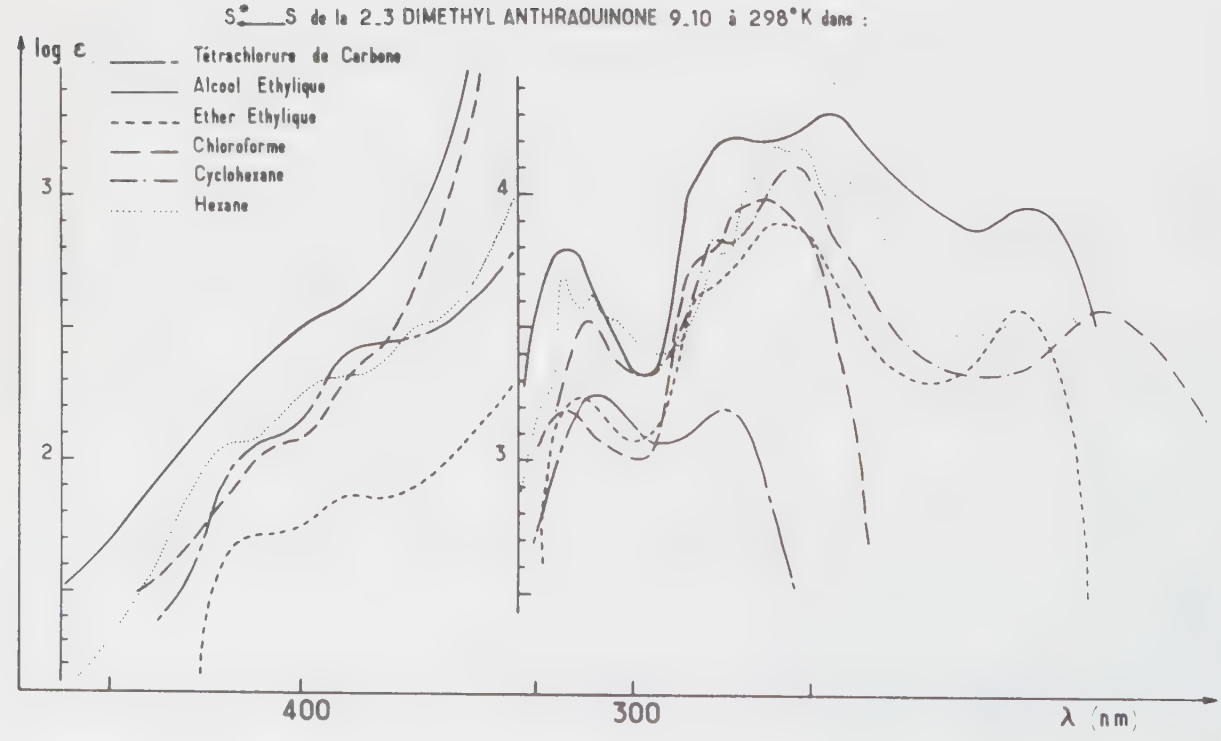


Fig. VII, 5

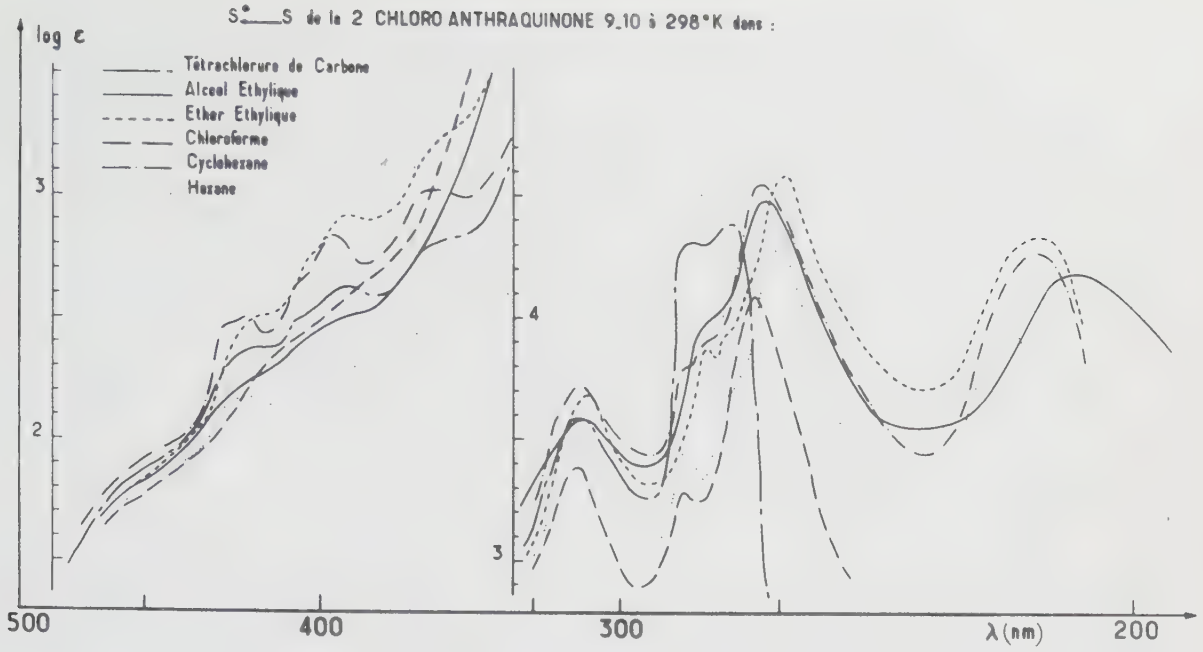


Fig. VII, 6

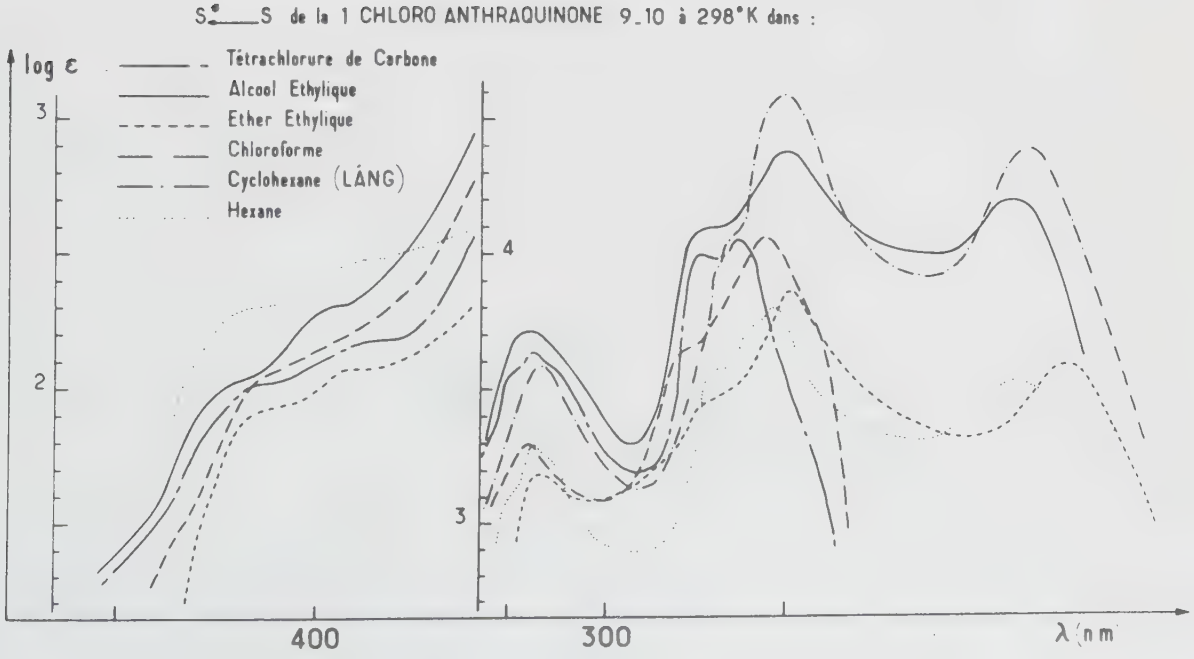


Fig._VII, 7

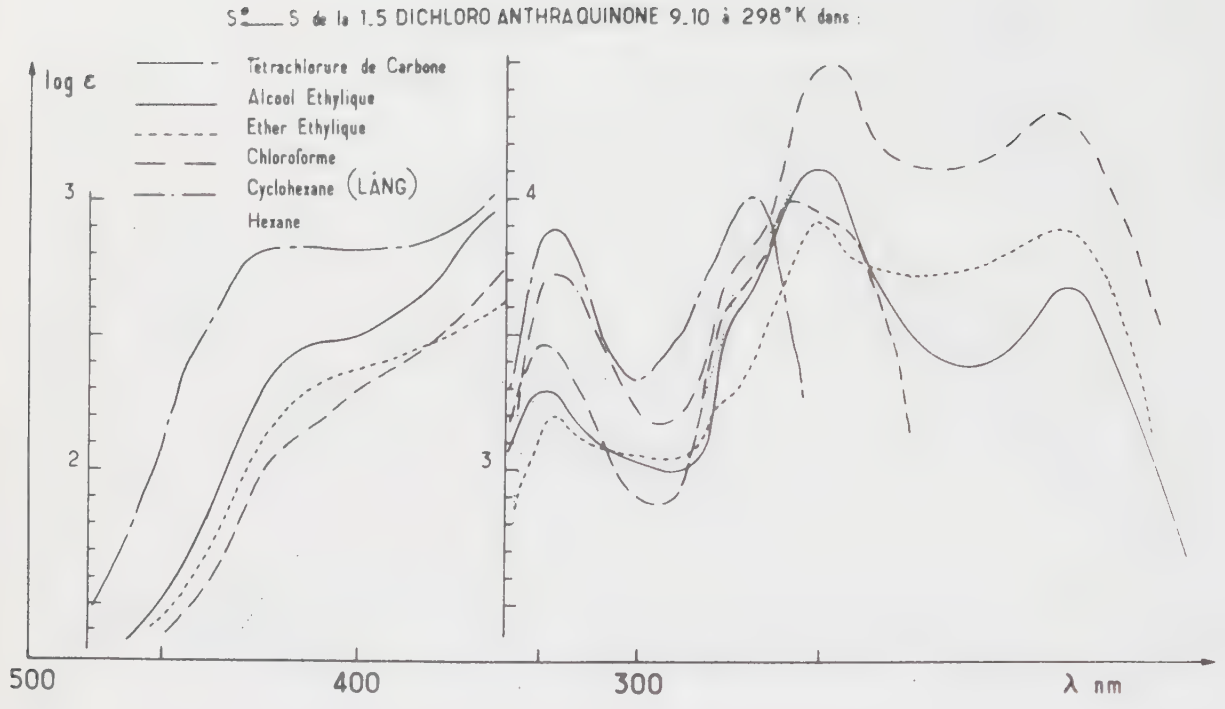


Fig. VII, 8

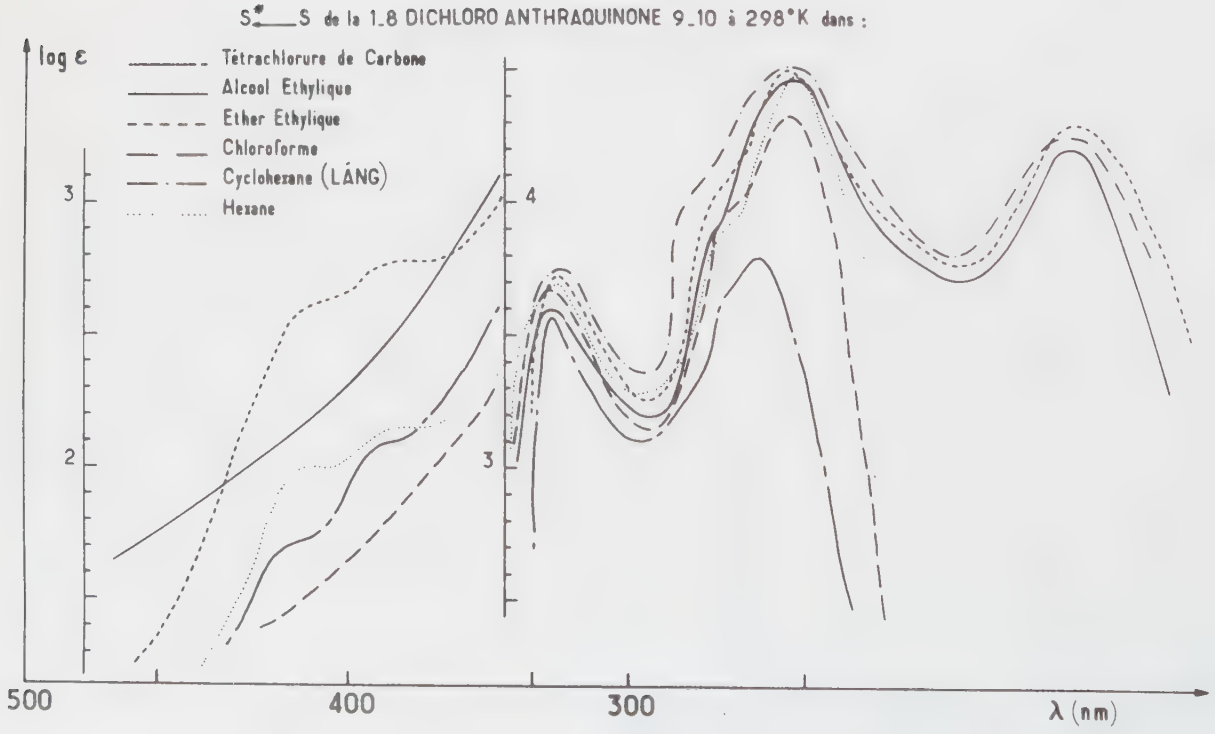


Fig. VII, 9

Tableau VII, 4 — LES ANTHRAQUINONES 9-10
Absorption à 298° K dans l'Hexane (visible)
et dans l'Ethanol (U. V.)

AQ 9-10		2M. AQ 9-10		2,3M. AQ 9-10		2Cl AQ 9-10		1Cl. AQ 9-10		1,8Cl. AQ 9-10	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	logε	λ_{nm}	log ε
425	1,7	411	1,64	420	2,20	420	2,16	420	2,28	410	2
400	1,9	391	1,71	396	2,28	405	2,24	390	2,50	392	2,14
377	2	376	1,96	376	2,5	377	4,44				
325	3,66	328	3,62	330	3,08	320	3,58	335	3,72	336	3,7
272	4,29										
		276	4,25	280	4	273	3,92	272	4,05	273	3,85
262	4,34										
252	4,70	255	4,65	261	4,4	253	4,5	250	4,37	253	4,45
210	4,30	207	3,78			206	4,2	216	4,18	212	4,20

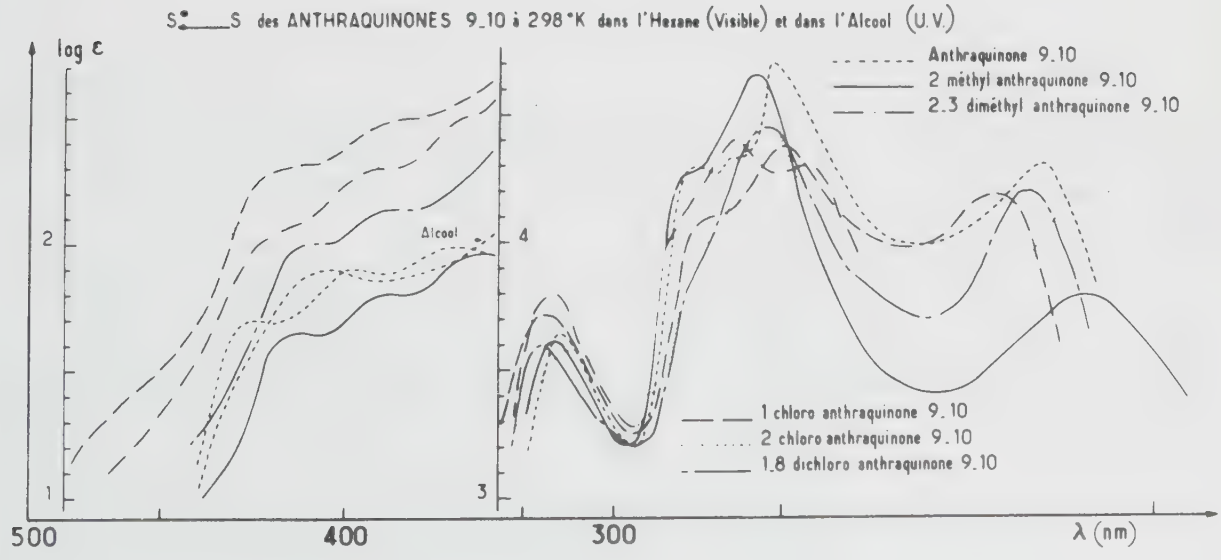


Fig. VII, 10

IV - LUMINESCENCE DES ANTHRAQUINONES 9-10

A/ Travaux antérieurs

1 - Cas de la vapeur

La luminescence de l'AQ 9-10 a été observée depuis longtemps (36) (37).

Par l'électroluminescence dans les mêmes conditions expérimentales que pour la PBQ et la NQ 1-4, SINGH (38) (39) a obtenu un spectre d'émission de l'AQ 9-10 et de son composé 2 méthylé. Il y distingue deux systèmes de bandes de nature $n\pi^*$.

1°/ Une fluorescence S ($n\pi^*$) ← S de faible intensité. A cause de la très faible interaction entre les 2 C = O, les deux transitions correspondantes ^1A_u, $^1B_{2g} \rightarrow A_g$ interdites par symétrie mais rendues permises par couplage vibronique, ne sont pas séparées.

2°/ Une phosphorescence $^3A_u (n\pi^*) \rightarrow A_g$, formée de bandes plus fines et plus intenses que la fluorescence.

Comme ils l'avaient fait pour la NQ 1-4, LONGIN et coll. (40) (41) (42) ont attribué cette émission à une fluorescence dont les bandes sont dédoublées.

De l'analyse vibrationnelle, on tire les fréquences intramoléculaires suivantes : 388, 690 et 1 678 cm^{-1} que l'on atttibue dans le cas de l'AQ 9-10 respectivement au "ring bending", au "ring-breathing" et à la torsion $\nu(C = O)$.

En ce qui concerne les dérivés α et β de l'AQ 9-10 il convient de signaler les travaux de BORISEVITCH (17) et de SINGH (48).

2 - Cas de la solution

Le spectre de l'AQ 9-10 constitué de raies très fines et intenses a fait l'objet de nombreuses publications. La plupart des spectres relatifs à l'AQ 9-10 et à ses composés β méthylé et chloré obtenus à 300° K et à 77° K en solution vitreuse (54) (55) (56) ont confirmé (57) (58) l'interprétation que SINGH avait avancée dans le cas de la vapeur.

Au laboratoire également, COURPRON (44) et CADAS (45) ont obtenu une émission $T \rightarrow S$ intense et structurée en opérant sur l'AQ 9-10 en solution dans différents solvants cristallisés à 77° K (hexane, heptane, octane). Avec les mêmes conditions expérimentales, d'autres auteurs (46) (47) (48) (49) ont obtenu des spectres intenses et structurés non seulement de l'AQ 9-10, mais aussi de ses dérivés β (2M. et 2 Cl. AQ 9-10) (50).

L'analyse vibrationnelle de ces émissions a permis de mettre en évidence les oscillations fondamentales de fréquences 267, 388 (βcycle), 1125, 1 600 (noyau du benzène) et la fréquence 1 675 cm^{-1} ($\nu c = O$).

En ce qui concerne les dérivés substitués, la plupart des auteurs signalent une luminescence moins intense et beaucoup moins structurée que dans le cas de l'anthraquinone 9-10, qu'il s'agisse de la vapeur (17) (43) ou des solutions (47) (50) (51) (49) (57).

B/ Photoluminescence des anthraquinones 9-10

1 - L'anthraquinone 9-10 et ses composés β méthylé et chloré

Nous avons obtenu des spectres fins et structurés en utilisant comme solvants l'hexane, l'heptane et l'octane et en rigidifiant "rapidement" nos solutions à 77° K. A cause de la durée de vie relativement longue que nous avons mesurée (510^{-3}s) en accord avec la valeur donnée par la littérature (45) (53) (54) (56), ces émissions peuvent être obtenues parfois en quelques minutes de pose en utilisant le phosphoroscope Becquerel qui nous permet à la fois d'améliorer la "pureté" des spectres et d'augmenter la puissance de l'excitation. La bande excitatrice est centrée sur 365 nm, mais on peut l'étendre jusqu'à 310 nm (lame de verre mince).

Nous rapportons dans les tableaux VII, 5 à VII, 8 les résultats de l'analyse vibrationnelle des spectres de ces différents composés et sur les fig. VII, 11 à VII, 14 les enregistrements correspondants.

Avec les solvants utilisés, on trouve pour chaque raie deux ou trois composantes, nettement séparées pour les fréquences intenses du C = O (soulignées dans les tableaux). Cette décomposition (effet SHPOLSKII (52)) dépend du solvant (Tableau VII, 5), du soluté (Tableau VII, 8) et du procédé lent ou rapide de refroidissement (48) (49) (59). Pour chaque composé, on a pris pour origines des émissions, les premières raies les plus intenses et on suppose que les autres raies appartiennent successivement à chacun des deux ou trois spectres relatifs aux origines choisies, les fréquences les plus probables des anthraquinones 9-10 étant celles qui se retrouvent répétées dans cette analyse.

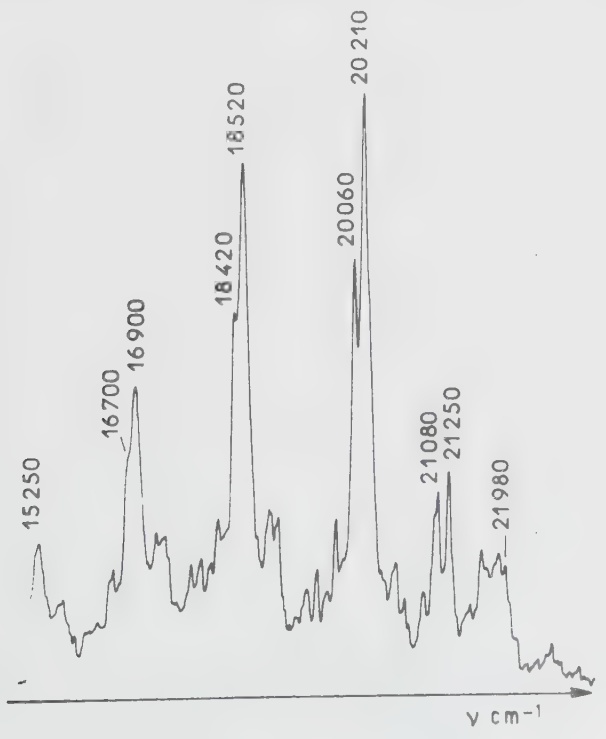


Fig. VII, 11

T → S de l'anthraquinone 9-10 en solution de 10^{-4} mole l^{-1} à 77° K dans l'octane; $\lambda_{Hg} \geq 310$ nm

Tableau VII, 5 L'ANTHRAQUINONE 9-10
(Emission T → S en solution à 77° K)

Hexane	Heptane	Octane	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions
		22 125		
21 870 (ff)	21 840 (ff)	21 980 (f)	0 - 0	
21 765 (ff)	21 765 (ff)	21 900 (f)	80	
21 680 (ff)		21 770 (f)	210	
21 580 (ff)	21 535 (ff)	21 700 (f)	280	
		21 590 (ff)	390	β(Cycle) "ring bend"
21 295 (F)	21 260 (F)	21 250 (F)	680	"ring breath"
21 180 (F)	21 155 (F)	21 080 (F)	800	
21 160 (ff)				
21 110 (f)	21 075 (f)			
21 010 (f)	20 970 (F)	20 930 (f)	950	β(squelette)
20 825	20 785 (ff)			
20 735	20 705 (ff)	20 730 (f)	1 150	β(C - H)
20 620	20 605 (ff)			
20 510 (f)	20 490 (f)	20 580 (mF)	1 300	ν(C - C)
	20 345 (f)	20 440 (ff)	1 440	ν(C - C)
20 295 (f)		20 280 (F)	1 600	ν(C - C) (noyau benz.)
20 210 (TF)	20 180 (F)	20 210 (F)	1 670	ν(C = O)
20 115 (TF)	20 085 (F)	20 060 (F)	ν(C = O) + 150	
19 845 (mF)	19 835 (mF)	19 830 (mF)	ν(C = O) + 380	
19 800 (mF)	19 730 (mF)			
18 595 (f)	19 585 (f)	19 700 (f)	ν(C = O) + 510	
19 500 (f)	19 480 (mF)	19 570 (f)	ν(C = O) + 640	
		19 430 (f)	ν(C = O) + 780	
19 330 (f)	19 305 (mF)	19 290 (ff)	ν(C = O) + 920	
19 050 (mF)	19 040 (f)	19 040 (mF)	ν(C = O) + 1 170	
18 955 (F)	18 940 (F)	18 910 (F)	ν(C = O) + 1 300	
18 775 (F)	18 775 (f)			
		18 600 (F)	ν(C = O) + 1 610	
18 545 (TF)	18 540 (F)	18 520 (F)	2 ν(C = O)	
18 450 (TF)	18 430 (TF)	18 420 (TF)	2 ν(C = O) + 100	
18 265 (f)	18 265 (f)	18 210 (f)	2 ν(C = O) + 310	
18 185 (f)	18 170 (f)			
18 080 (f)	18 075 (f)	18 050 (ff)	2 ν(C = O) + 470	
17 930 (ff)		17 930 (ff)	2 ν(C = O) + 590	
17 835 (f)	17 815(f)	17 800 (ff)	2 ν(C = O) + 720	
17 655 (ff)	17 655 (ff)		2 ν(C = O) + 870	
17 355 (mF)	17 355	17 410 (ff)	2 ν(C = O) +1110	
17 225	17 288	17 260	2 ν(C = O) +1260	
16 945			2 ν(C = O) +1600	
16 860 (F)	16 885 (F)	16 900 (F)	3 ν(C = O)	
16 750 (F)	16 795 (F)	16 700 (F)	3 ν(C = O) + 200	
		16 470 (f)	3 ν(C = O) + 330	
		16 080 (ff)	3 ν(C = O) + 820	
		15 760 (f)	3 ν(C = O) +1140	
		15 250 (F)	4 ν(C = O)	

Tableau VII, 6 LA 2 METHYL ANTHRAQUINONE 9-10
(Emission T → S en solution à 77° K dans l'heptane)

νcm^{-1}	$\Delta\nu_1\ cm^{-1}$	$\Delta\nu_2\ cm^{-1}$	Attributions
22 095 (f)			
21 950 (f)			
21 890 (F)	Origine		
21 810 (TF)		Origine	
21 520 (f)	370	290	β(Cycle)
21 205 (f)	685	605	"ring breath."
21 080 (f)	810	730	
20 850 (f)	1 040	960	β(squelette)
20 635 (f)	1 255	1 175	β(C - H)
20 245 (TF)	1 645	1 565	noyau benzène
20 140 (TF)		1 670	ν(C = O)
19 780	ν(C = O) + 465	ν(C = O) + 360	
19 450	" + 795	" + 690	
18 965	" +1280	" +1175	
18 570 (TF)	2 ν(C = O)	" +1570	
18 450 (TF)		2 ν(C = O)	
18 170	2 ν(C = O) + 400	2 ν(C = O) + 280	
17 795	" + 775	" + 655	
17 330	" +1240	" +1120	
16 100 (TF)	3 ν(C = O)	" +1550	
16 780		3 ν(C = O)	
16 170			
15 680			
15 230	4 ν(C = O)		
15 000			

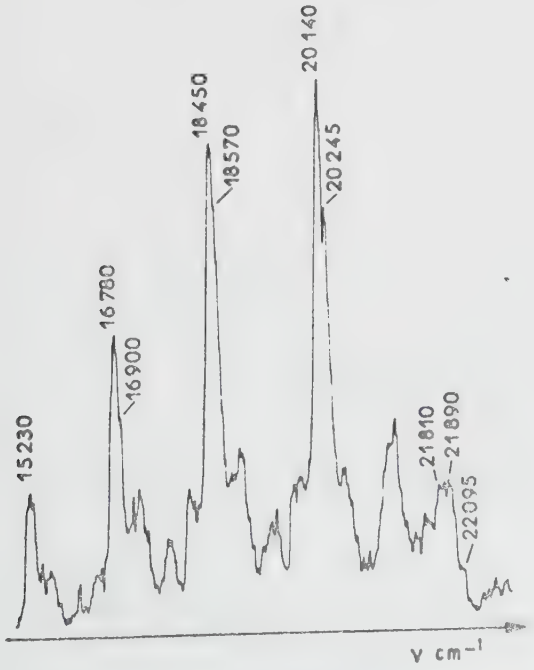


Fig. VII, 12
T →S de la 2M.AQ 9-10 en solution de 10^{-4} mole l^{-1} à 77° K dans l'heptane
$\lambda_{exc} \geq 310$ nm

Tableau VII, 7 LA 2,3 DIMETHYL ANTHRAQUINONE 9-10
(Emission T → S en solution à 77° K dans l'octane)

νcm^{-1}	$\Delta\nu_1 cm^{-1}$	$\Delta\nu_2 cm^{-1}$	$\Delta\nu_3 cm^{-1}$	Attributions
22 470 (ff)				
21 920 (f)	Origine			
21 790 (mF)		Origine		
21 660 (ff)			Origine	
21 280 (mF)	640	510	380	β(Cycle)
21 230 (mF)	690	560	430	
21 150 (f)	370	640	510	
21 100 (mF)	820	690	560	
20 965 (ff)	955	825	690	"ring breath"
20 720 (ff)	1 200	1 070	950	
20 650 (ff)	1 270	1 140	1 010	β(squelette)
20 460 (ff)	1 460	1 330	1 200	β(C - H)
20 400 (ff)	1 520	1 390	1 260	
20 275 (TF)	1 645	1 515	1 385	ν(C = C)
20 190 (TF)		1 660	1 470	
19 970 (TF)			1 690	ν(C = O)
19 850 (ff)	ν(C = O) + 425	ν(C = O) + 340	ν(C = O) + 120	
19 735 (ff)	" + 540	" + 455	" + 235	
19 530 (ff)	" + 745	" + 660	" + 440	
19 450 (ff)	" + 825	" + 740	" + 620	
19 360 (ff)	" + 915	" + 830	" + 710	
19 035 (ff)	" +1240	" +1155	" +1035	
18 900 (ff)	" +1375	" +1290	" +1170	
18 740 (ff)	" +1535	" +1450	" +1330	
(18 630)	2 ν(C = O)			
18 540 (TF)		2 ν(C = O)		
18 325 (TF)			2 ν(C = O)	
18 210 (ff)				
18 090 (ff)				
17 770 (ff)				
17 410 (ff)				
17 275 (ff)				
16 950 (F)	3 ν(C = O)			
16 880 (TF)		3 ν(C = O)		
16 690 (TF)			3 ν(C = O)	
16 520 (ff)				
16 510 (ff)				
15 660 (ff)				
15 250 (F)		4 ν(C = O)		

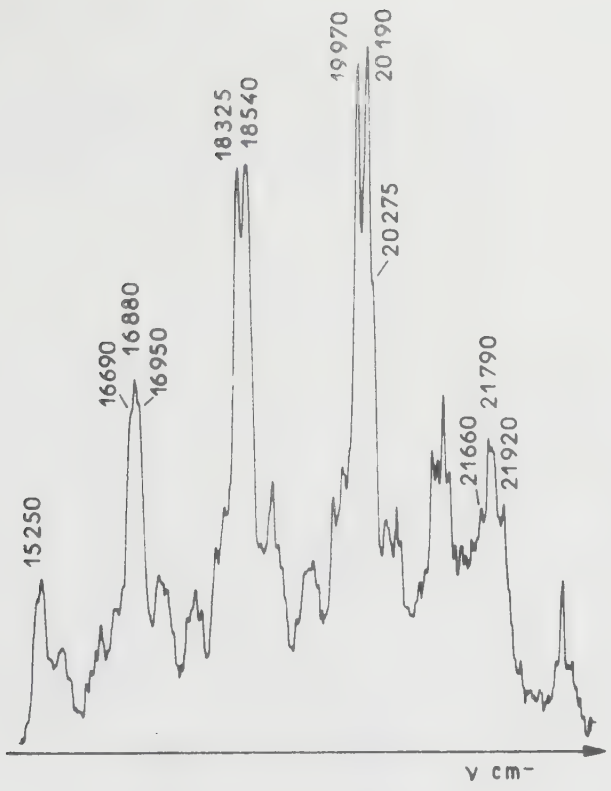


Fig. VII, 13

T → S de la 2,3M.AQ 9-10 en solution à 77° K de 10^{-4} mole l^{-1} dans l'octane
$\lambda_{Hg} \geqslant$ 310 nm

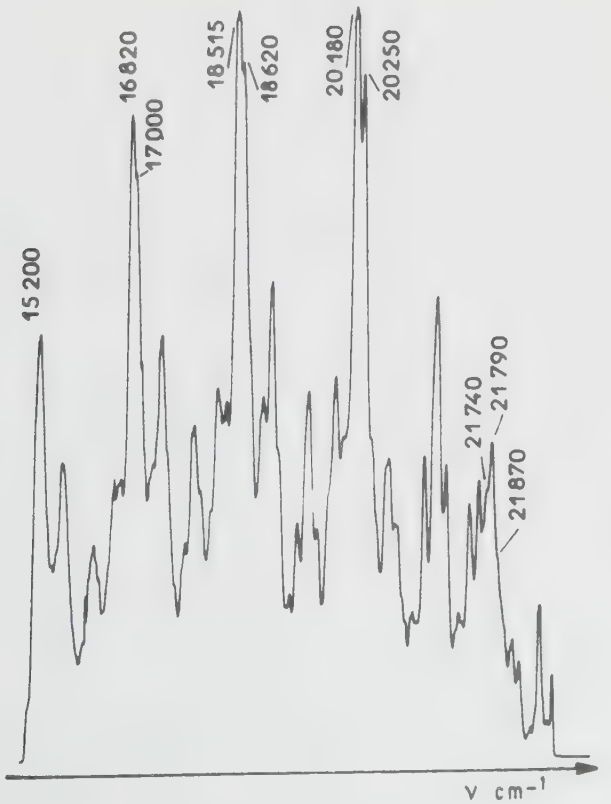


Fig. VII, 14

T → S de la 2Cl.AQ 9-10 en solution à 77° K de 10^{-4} mole l^{-1} dans l'octane
$\lambda_{Hg} \geqslant$ 310 nm

Tableau VII, 8 LA 2 CHLORO ANTHRAQUINONE 9-10
(Emission T → S en solution à 77° K dans l'octane)

νcm^{-1}	$\Delta\nu_1\ cm^{-1}$	$\Delta\nu_2\ cm^{-1}$	$\Delta\nu_3\ cm^{-1}$	Attributions
22 410				
22 340				
22 100				
22 020				
21 870 (F)	Origine			
21 790 (F)		Origine		
21 740 (F)			Origine	
21 650	220	140	90	
21 550	320	240	190	
21 440	430	350	300	β(Cycle)
21 250	620	540	490	
21 080	790	710	660	"ring breath."
21 040	830	750	700	
20 840	1 030	940	900	
20 610	1 260	1 170	1 130	β(C - H)
20 500	1 370	1 290	1 240	ν(C - C)
20 250 (mF)	1 620	1 490	1 440	
20 180 (TF)		1 610	1 560	noyau benzène
20 070 (F)			1 670	ν(C = O)
19 920	ν(C = O) + 330	ν(C = O) + 260	ν(C=O) + 150	
19 810	" + 440	" + 370	" + 260	
19 700	" + 550	" + 480	" + 370	
19 560	" + 690	" + 620	" + 510	
19 440	" + 810	" + 740	" + 630	
19 290	" + 960	" + 890	" + 780	
19 030	" +1220	" +1150	" +1040	
18 940	" +1310	" +1240	" +1130	
18 785	" +1465	" +1395	" +1285	
18 620 (f)	2 ν(C = O)			
18 515 (F)		2 ν(C = O)		
18 405 (F)			2 ν(C = O)	
18 240		2 ν(C = O) + 275		
18 130		" + 385		
17 880		" + 635		
17 750		" + 765		
17 610		" + 905		
17 360		" +1155		
17 240		" +1275		
17 110		" +1405		
17 000 (F)	3 ν(C = O)			
16 840 (TF)		3 ν(C = O)		
16 530				
16 160				
15 640				
15 200		4 ν(C = O)		

Nous donnons dans le tableau VII, 9 les fréquences des multiplets correspondant à la vibration du C = O de l'anthraquinone 9-10 et de ses composés. Nous constatons, outre l'influence sur le nombre et l'écartement des raies homologues, un effet hypsochrome des dérivés méthylés et chlorés sur ces fréquences.

Tableau VII, 9

AQ 9-10 (heptane)	2M.AQ 9-10 (heptane)	AQ 9-10 (octane)	2,3M.AQ 9-10 (octane)	2Cl.AQ 9-10 (octane)
21 260	21 890	21 250	21 920	21 870
21 155	21 810	21 080	21 790	21 790
			21 660	21 740
20 180	20 245	20 210	20 275	20 250
20 085	20 140	20 060	20 190	20 180
			19 970	20 070
18 540	18 570	18 520	18 630	18 620
18 430	18 450	18 420	18 540	18 515
			18 325	18 405
16 885	16 900	16 900	16 950	17 000
16 795	16 780	16 700	16 880	16 840
			16 690	
	15 230	15 250	15 250	15 200

L'analyse vibrationnelle met en évidence les fréquences de vibration intramoléculaires : 280 , 380 (βcycle) ; 580, 690 (νC - C) ou "ring breathing", 1 200 (βC - H) et 1 660 cm^{-1} (νC = O) ; mais c'est la progression de raison 1 660cm qui est de beaucoup la plus intense et elle apparaît seule en solution vitreuse (Fig. VII, 17).

A cause de la valeur élevée de la durée de vie, on doit donc attribuer cette émission à une transition T ($n\pi^*$) → S ($^3A_u \rightarrow A_g$) polarisée le long de l'axe z de la molécule (34).

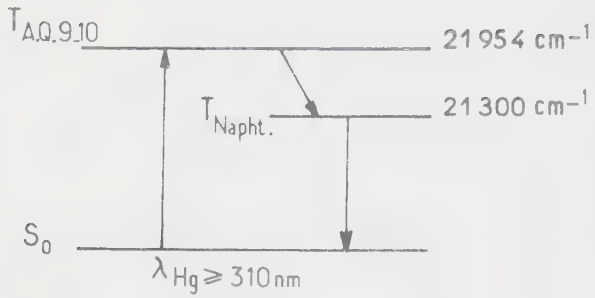


Fig. VII, 15

On peut également confirmer que le niveau excité est un triplet en étudiant (45) les transferts $T \rightarrow T$ entre l'AQ 9-10 et le naphtalène dont le triplet le plus bas est en 21 310 cm^{-1}. Cette expérience montre que, contrairement aux conclusions de SINGH, l'état triplet de l'AQ 9-10 est au-dessus de 21 310 cm^{-1} (et non en 16 700 cm^{-1} comme l'indique cet auteur).

En résumé, nous avons vérifié pour les anthraquinones 9- 10 que comparativement aux quinones "vraies", l'absorption et l'émission mettent en évidence l'importance des états de nature $n\pi^*$ liés aux électrons localisés dans la double liaison C = O, les noyaux aromatiques étant réduits aux rôles de substituants.

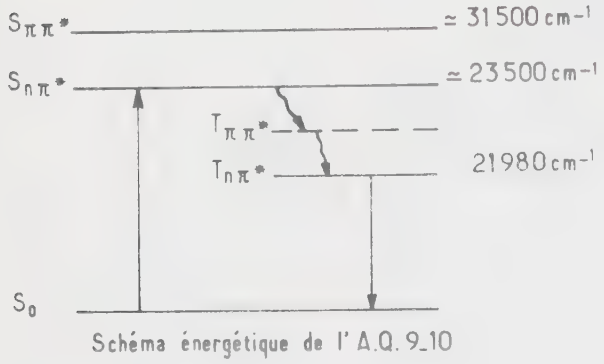


Fig. VII, 16

Nous résumons ces résultats dans le schéma ci contre.

2 - Les composés α substitués de l'AQ 9-10

Quel que soit le solvant utilisé (vitreux ou cristallisé) et le mode de refroidissement (lent ou rapide) ces spectres sont bien moins structurés que ceux de l'AQ 9-10 ou de ses composés en β.

Sur les Fig. VII, 17 et VII, 18 nous avons reporté pour les comparer les spectres de la 2 Cl. AQ 9-10 et de la 1Cl.AQ 9-10 en solution dans l'acool.

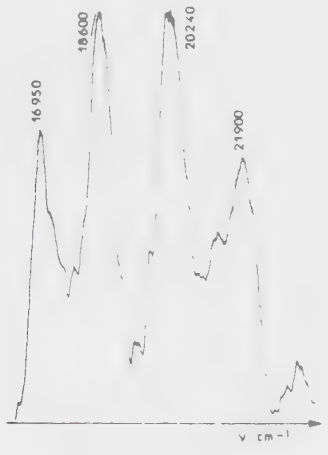


Fig. VII, 17

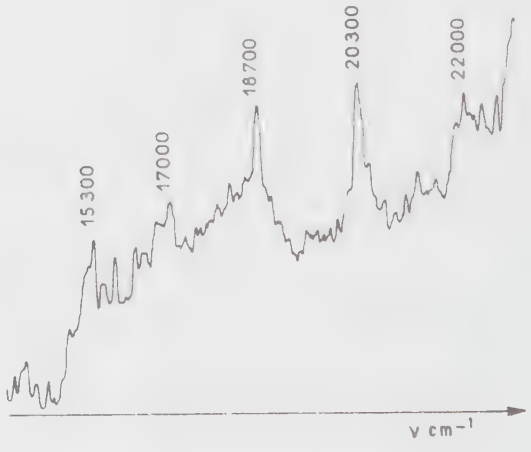


Fig. VII, 18

Quel que soit le dérivé, on retrouve mais légèrement déplacées vers le rouge les quatre bandes de l'AQ 9-10 dues à la progression ν(C = O) = 1 660 cm^{-1}. On est donc amené à lier l'absence de structure pour ces dérivés α à une forte interaction entre le groupement C = O et le substituant en α.

BIBLIOGRAPHIE

VII - LES ANTHRAQUINONES 9-10

(1) J. DESCHAMPS ; Thèse Bordeaux 1956
(2) C. LEIBOVICI ; Thèse Bordeaux 1967
(3) S.N. SEN; J.Ind. Phys. 31, 347, 1948
(4) C. LEIBOVICI, J. DESCHAMPS ; Theoret. Chim. Acta 4, 321, 1966
(5) M. BAILEY ; Acta Cryst. 11, 103, 1958
(6) M.L. JOSIEN, J. DESCHAMPS ; J. Chim. Phys. 52, 213 , 1958
(7) A. KUBOYAMA ; Bull. Chem. Soc. Japan 31, 752, 1958
(8) A. KUBOYAMA, K. WADA ; Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1874, 1966
(9) M.L. JOSIEN, N. FUSON ; Bull. Soc. Chim. France 389, 1952
(10) S.E. WIBERLEY, R.D. GONZALES ; Appl. Spectry 15, 174, 1961
(11) F. STENMAN ; J. Chem. Phys. 51, 8, 3413, 1969
(12) V.E. GAZIS, P. HEIM ; Spectrochim. Acta 26A, 497, 1970
(13) N.S. STRO KACH, E.A. GASTILOU, D.N. SHIGORIN ; optics and Spectroscopy 30, 1, 22 et 30, 3, 238, 1971
(14) S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Spectrochim. Acta 24, 1591, 1968
(15) S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Ind. J. Pure Appl. Phys. 6, 454, 1968
(16) J.W. SIDMAN ; J. AM. Chem. Soc. 78, 4567, 1956
(17) N.A. BORISEVICH, M.V. GRUZINSKII ; Isvest. Nauk. S.S.S.R. Ser. Fiz. 24, 545, 1960
(18) P.K. SESHAN ; 414, 1926
(19) S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Indian J. Pure Appl. Phys. 5, 245, 1967
(20) H.H. DEARMAN, N. SUNDARACHARI, D. ÜKLÜ ; J. Chem. Phys. 45, 4363, 1966
(21) R.A. MORTON, W. TREVOR EARLAM ; J. Chem. Soc. 159, 1941
(22) N.K. BRIDGE ; Trans. Faraday Soc; 56, 1001, 1960
(23) N.A. SHCHEGLOVA, D.N. SHIGORIN ; Zh. Fiz. Khim. 39, 3039, 1965
(24) LANG ; Absorption spectra Akademiai Kiadp. Budapest
(25) L.C. ANDERSON ; J. Chem. Soc. 55, 2094, 1933
(26) B. POQUET ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1958
(27) J. ARRIAU ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1968
(28) H. HARTMAN ; E. LORENTZ ; Z. Natruforsch. 7a, 360, 1952
(29) NAIR, N. SINGH ; Curr. Sci. India 37, 191, 1968
(30) C. PECILE, B. LUNELLI ; J. Chem. Phys. 46, 2109, 1967
(31) K.P. POVOV, L.V. SMIRNOV ; opt. Spectry (U.S.S.R.) 13, 155, 1962
(32) H. LABHART ; Chimia (Aarau) 15, 20, 1961
(33) H.R. DROTT, H.H. DEARMAN ; J. Chem. Phys. 47, 1896, 1967
(34) J.D. SCOTT, W.H. WATSON ; J. Chem. Phys. 49, 4246, 1968
(35) F. STENNMAN ; J. Chem. Phys. 51, 3413, 1969
(36) WIEDEMANN, SHMIDT ; ANN. Phys. 56, 18, 1895
(37) A.V. KARIAKIN ; Zhur. Fiz. Khim 23, 1332, 1949
(38) S.N. SINGH, R.S. SINGH ; Indian J. Pure Appl. Phys. 5, 342, 1967
(39) R.S. SINGH ; Indian J. Pure Appl. Phys. 6, 91, 1968
(40) P. LONGIN ; C.R. Acad. Sc. Paris 271B, 292, 1970
(41) A.M. LAMBERT ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1971
(42) P. LONGIN, A.M. LAMBERT ; C.R. Acad. Sc. Paris 273B, 599, 1971
(43) S.N. SINGH, G.D. BARUAH, R.S. SINGH ; Ind. J. Pure and Appl. Phys. 7, 814 1969

(44) C. COURPRON ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1962
(45) J.P. CADAS ; Thèse 3ème Cycle Bordeaux 1962
(46) D.N. SHIGORIN, N. A. SHCHEGLOVA, R.N. NURMUKHAMETOV ; Doklady AN.SS.S.R. 120, 1242, 1958
(47) D.N. SHIGORIN, N.A. SHCHEGLOVA, R.N. NURMUKHAMEYOV ; Isvest. Akad. Nauk 23, 37 ; 1959 (Trad : Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Phys. 23, 39, 1959)
(48) R.N. NURMUKHAMETOV, D.N. SHIGORIN ; Zh. Fiz. Khim. S.S.S.R. 35, 70, 1961
(49) D.N. SHIGORIN, N.A. SHCHEGLOVA, R.N. NURMUKHAMETOV ; Adv. Mol. Spectry 2, 672, 1962
(50) N.A. SHCHEGLOVA, D.N. SHIGORIN, N.S. DOKUNIKHIN ; Isvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. 24, 778, 1960 (Belorussian Acad. Sci. U.S.S.S.R. 24, 781, 1960)
(51) N.A. SHCHEGLOVA, D.N. SHIGORIN, N.S. DOKUNIKHIN ; Zh. Fiz. Khim. 36, 1938, 1962
(52) E.V. SHPOLSKII ; Optica et Spectroscopia 4, 620, 1958
(53) C.A. PARKER, C.G. HATCHARD ; Analyst 87, 664, 1962
(54) W.C. NEELY, H.H. DEARMAN ; J. Chem. Phys. 44,1302, 1962
(55) H.H. DEARMAN, A. CHAN ; J. Chem. Phys. 44, 416, 1966
(56) A. KUBOYAMA, S. YABE; Bull. Chem. Soc. Japan 40, 2475, 1967
(57) B.S. YAMANACHI, D.N. HERCULES ; Applied Spectry 25, 457, 1971
(58) S.A. CARLSON, D.M. HERCULES ; J. Am. Chem. Soc. (sous presse)
(59) A. KUBOYAMA ; Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3373, 1970

C H A P I T R VIII

LES NAPHTOQUINONES 1-2

Les naphtoquinones 1-2 font partie de la famille des orthoquinones caractérisées par le voisinage des deux groupements C = O alors que pour les quinones "vraies" ou les anthraquinones 9-10 ces deux groupements sont placés de part et d'autre des noyaux aromatiques.

Dans cette famille notre étude concerne les composés suivants : la naphtoquinone 1-2 (NQ 1-2) et ses composés méthylé (3M.NQ 1-2), chloré (3Cl.NQ 1-2) et bromé (3Br.NQ 1-2) en position 3.

I - GEOMETRIE DES NAPHTOQUINONES 1-2

Nous donnons selon les résultats de l'étude aux Rayons X (1) les caractéristiques de la structure de la 3 chloro (Fig. VIII, 1) et de la 3 bromo (Fig. VIII, 2) naphtoquinone 1-2.

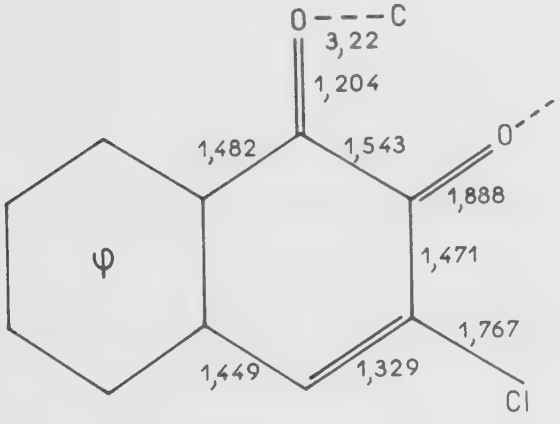


Fig. VIII, 1

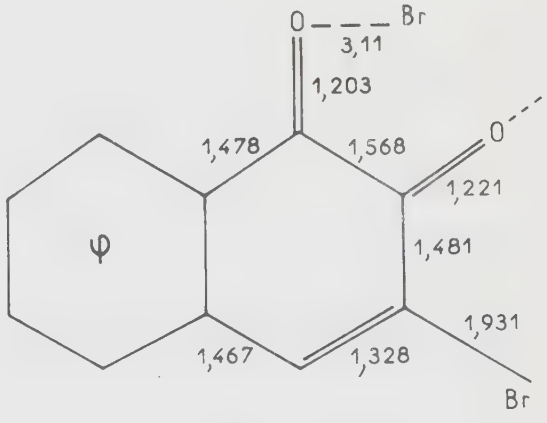


Fig. VIII, 2

II - FREQUENCES I.R. DES NAPHTOQUINONES 1-2

On trouve dans la littérature l'étude de l'absorption I.R. des composés chlorés et bromés de la naphtoquinone 1-2 en solution dans le chloroforme (2), mais aucune attribution des fréquences observées n'a été donnée.

Récemment l'étude de l'absorption I.R. de quelques unes de ces quinones en phase solide ou en solution dans le tétrachlorure de carbone (1) a pu mettre en évidence deux fréquences très voisines relatives aux deux groupements carbonyles et quelques fréquences communes à la naphtoquinone 1-2 et à ses dérivés chlorés et bromés.

III - ETUDE DE L'ABSORPTION DES NAPHTOQUINONES 1-2

A l'état de vapeur :

A notre connaissance, la littérature ne mentionne qu'une étude descriptive de l'absorption de la NQ 1-2 dans la région ultra-violette (3).

En solution :

A part une étude de l'influence des substituants et de la polarité du chloroforme sur les fréquences des bandes dans le visible (6), les travaux publiés antérieurement se limitent à reporter les spectres d'absorption obtenus à partir d'une solution de naphtoquinone 1-2 dans l'éthanol (4) (5) ou dans le tétrachlorure de carbone.

Il était donc important de reprendre cette étude des spectres d'absorption pour chacun des composés dans différents solvants.

Nos résultats expérimentaux relatifs aux spectres d'absorption (Fig. VIII, 3 à VIII, 7) sont reportés dans les tableaux (VIII, 1 à VIII, 5).

Analyse des résultats expérimentaux :

Les bandes d'absorption des napthoquinones 1-2 se répartissent dans quatre régions spectrales :

1°/ Le système de bandes de $\lambda > 500$ nm (20 000 cm^{-1}) qu'on peut attribuer à une transition $T \leftarrow S$ puisque l'origine des émissions de phosphorescence $T \rightarrow S$ correspondante se trouve au voisinage de 20 000 cm^{-1}.

En outre, l'effet de polarité des solvants sur les fréquences des maxima de ce système montre que cette transition $T \leftarrow S$ est de nature $n\text{-}\pi^*$.

Tableau VIII,1 LA NAPHTOQUINONE 1-2
(Absorption à 298° K)

Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
561	0,58	555 (Ep)	1,2	553 (Ep)	1,2				
540	0,60	538	1,7	530	1,95	515	2,17	515	1,8
500	0,65	500	1,6	500	1,65				
374	3,92	379	3,48	380	3,60	396	3,28	400	3,5
320	3,72	325	3,18	327	3,58	338	3,40	352	3,3
249	4,84	258		248	4,9	250	4,35	250	4,50
244	4,72			243	4,84				

Concentration : $10^{-5} \leq C \leq 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

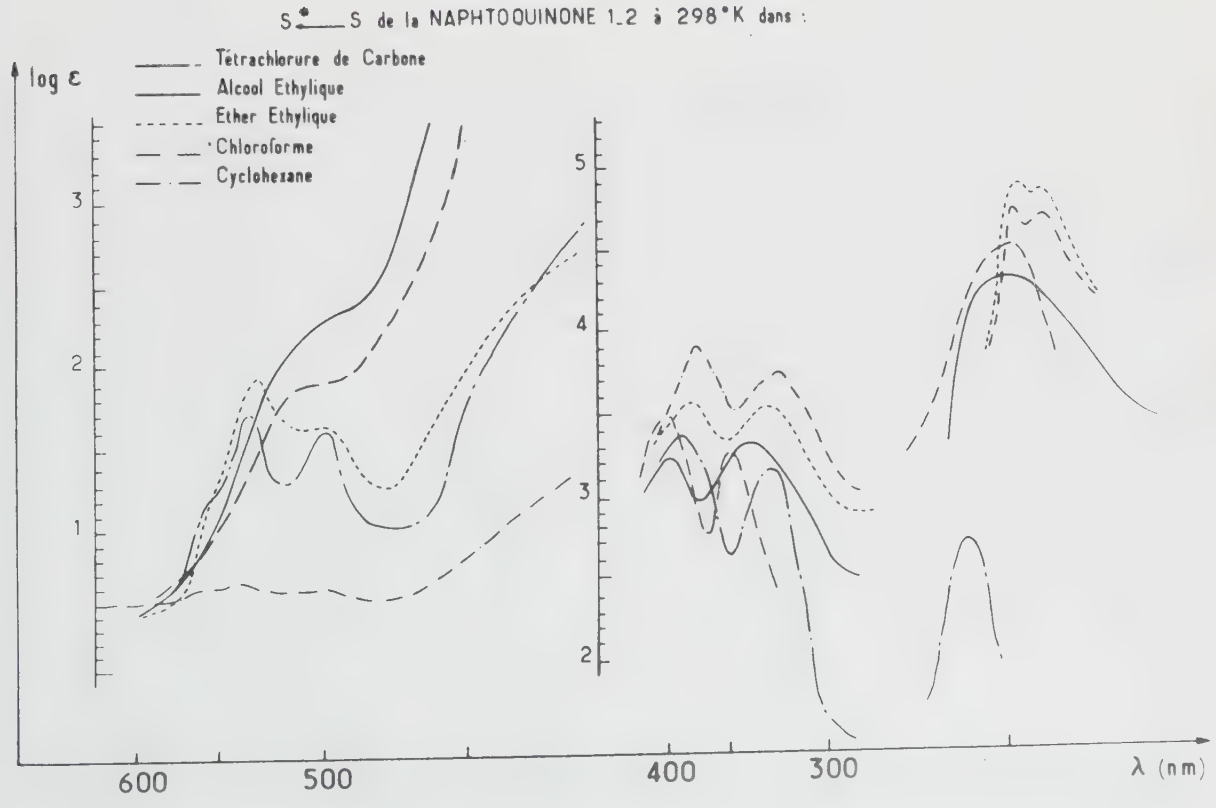


Fig. VIII,3

Tableau VIII, 2 LA 3 METHYL NAPHTOQUINONE 1-2
(Absorption à 298° K)

Cyclohexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
546	2,50	541	1,65	546	2,30				
533	2,40	516	1,52	533	2,38	525 (Ep)	2	536	1,9
522	2,45	505	1,51	519	2,41				
				514	2,41				
400	3,75	400	3,25	410	3,58	420	3,15	420	3,48
337	3,90	338	3,36	330	3,70	333	3,30	337	3,30
259	5,16			254	5,15			258	4,2
		263	4,20			252	4,6		
253	5,15			249	5,15			253	4,2

Concentration : $10^{-5} \leqslant C \leqslant 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

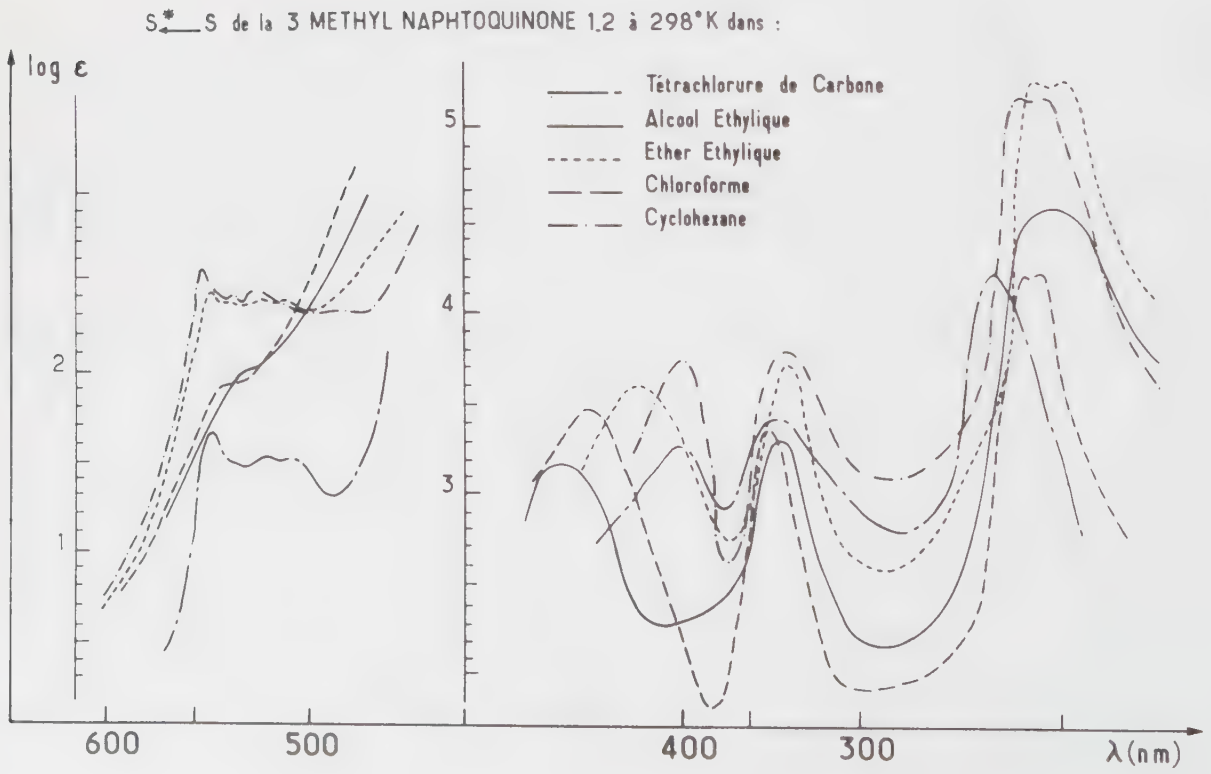


Fig. VIII, 4

Tableau VIII,3 LA 3 CHLORO NAPHTOQUINONE 1-2
(Absorption à 298° K)

Hexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
		527	1,4	530	1,67			520	2,17
410	3,26	415	3,53	410	3,36	415	3,42	425	3,48
336	3,49	343	3,54	342	3,40	320	3,11	345	3,6
						286 (Ep)	3,44	290 (Ep)	3,44
258	3,90			256	4,14			261	4,2
		267	3,65						
252	3,85			252	4,16	252	3,78(?)	256	4,4

Concentration : $10^{-5} \leqslant C \leqslant 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

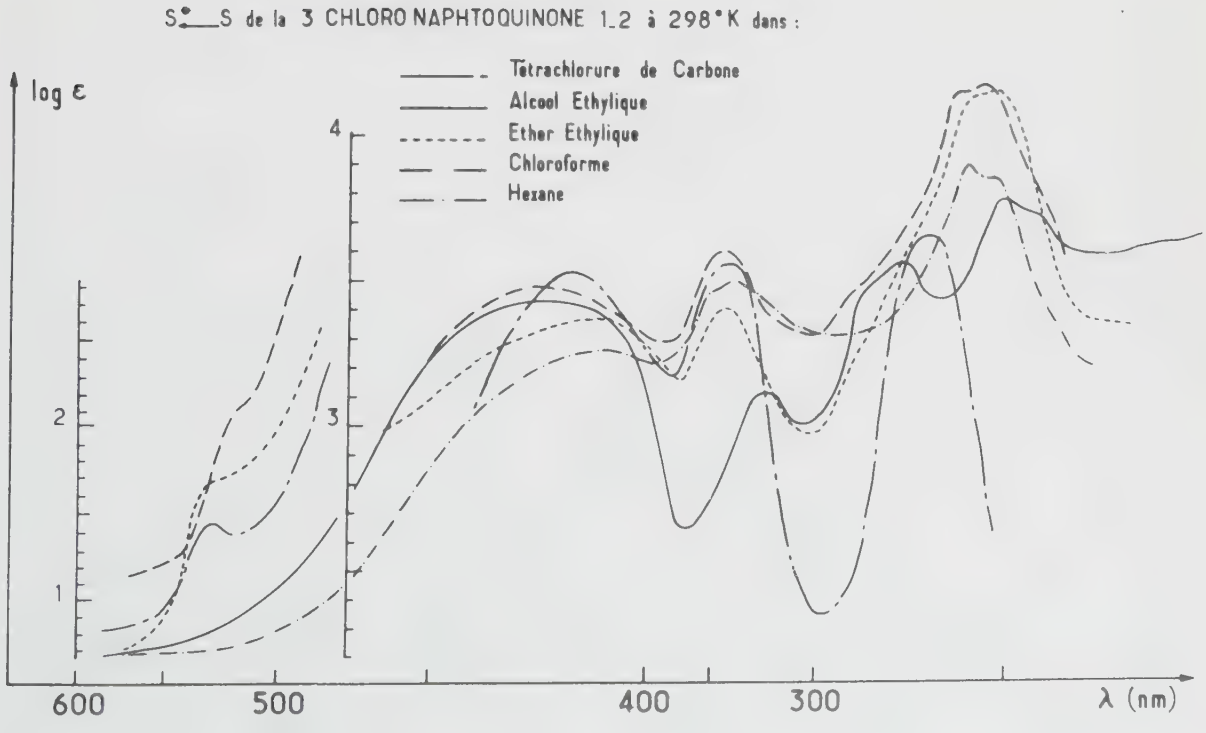


Fig. VIII,5

Tableau VIII,4 LA 3 BROMO NAPHTOQUINONE 1-2
(Absorption à 298° K)

Hexane		CCl_4		Ether Ethylique		Ethanol		$CHCl_3$	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
545	0,3	537	1,15	535	1,58			525	2,02
412	3,04	410	3,14	415	3,34	425	3,22	420	3,45 (large)
332	3,08	331	3,17	338	3,02	340	3,40	345	3,52
280 (Ep)	3,06	285 (Ep)	2,94			283 (Ep)	3,54	290 (Ep)	3,35
								261	4,35
250	3,66	262	3,40	249	3,56	259	4,04		
								256	4,40

Concentration : $10^{-5} \leqslant C \leqslant 10^{-1}$ mole l^{-1} ; longueur de la cellule: 2 ; 1 cm

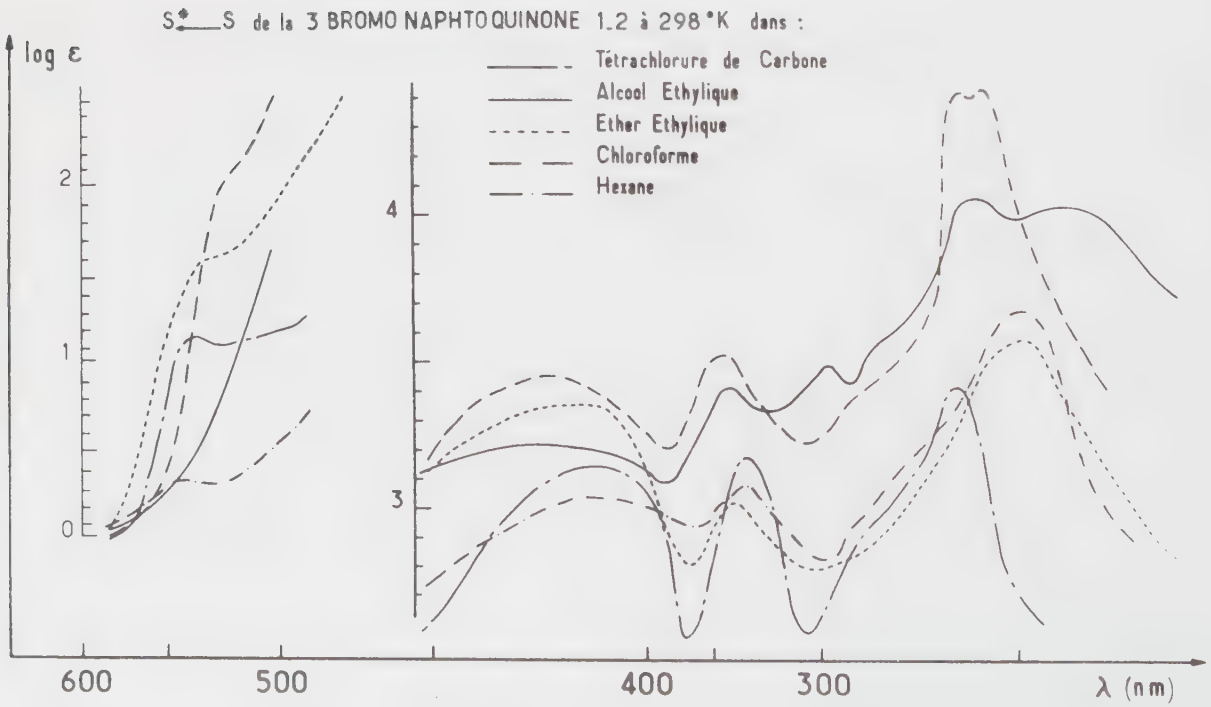


Fig. VIII,6

Tableau VIII, 5 LES NAPHTOQUINONES 1-2
(Absorption à 298° K dans le chloroforme)

NQ 1-2		3M.NQ 1-2		3Cl.NQ 1-2		3Br.NQ 1-2	
λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε	λ_{nm}	log ε
515	1,8	536 (Ep)	1,9	520	2,17		
400	3,5	420	3,48	425	3,48	425	3,12
352	3,3	340	3,30	345	3,60	340	3,40
				290 (Ep)	3,44	290 (Ep)	3,35
		258	4,2	261	4,2	261	4,35
250	4,5						
		253	4,2	256	4,4	256	4,40

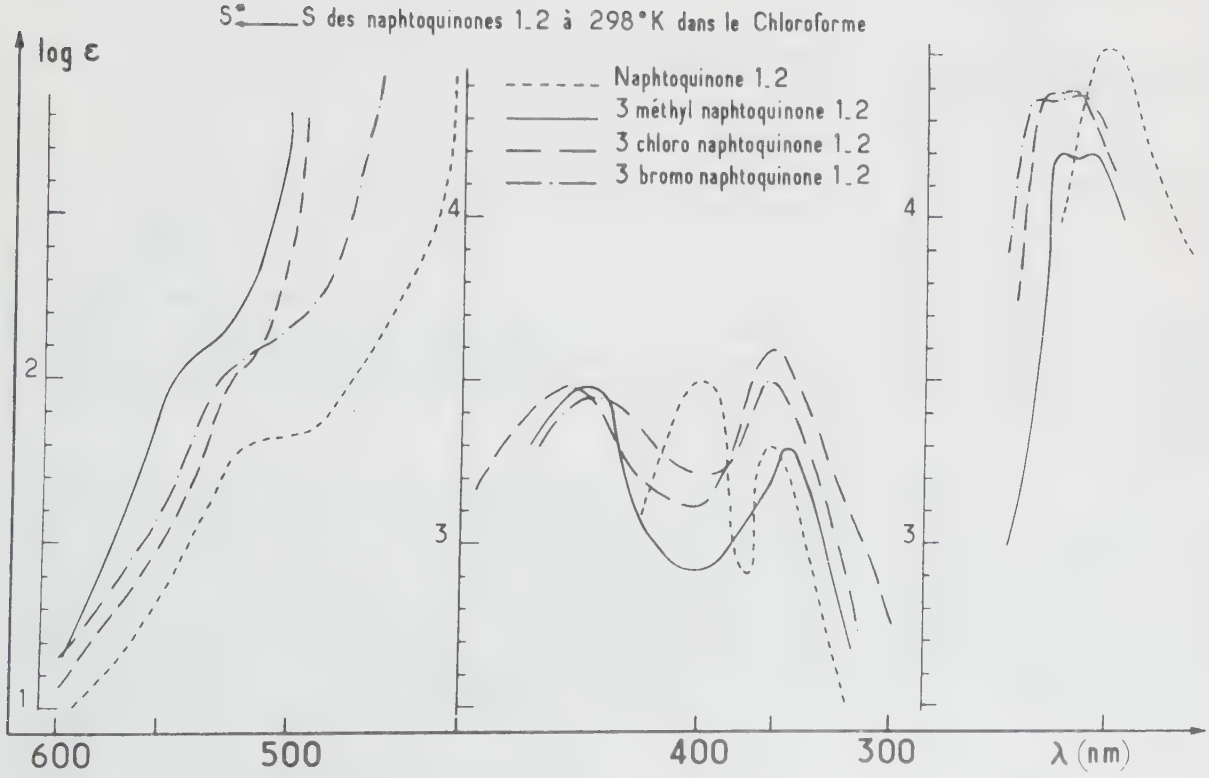


Fig. VIII, 7

2°/ Le système de bandes au voisinage de 500 nm (20000 cm^{-1}) est de faible intensité (log $\varepsilon \simeq 2$) si on le compare au système de bandes dans l'ultra-violet.

Son déplacement hypsochrome sous l'effet des solvants polaires permet de l'attribuer à un état de nature n, π^*.

Comme pour toutes les quinones étudiées jusqu'ici, les deux systèmes de bandes précédents sont liés à la présence des deux groupements carbonyles. En outre, l'augmentation de l'intensité des bandes de ces deux systèmes (plus particulièrement pour les composés halogénés), quand on les compare à celles correspondantes de la PBQ ou de la NQ 1-4, peut être attribuée à une interaction entre les deux groupements carbonyles voisins des naphtoquinones 1-2. Cette interaction serait accentuée par l'introduction d'un radical halogéné en position 3 (2).

3°/ Les deux bandes centrales au voisinage de 400 nm (25 000 cm^{-1}) de nature $\pi\pi$ sont mieux structurées que celles du système central correspondant en 330 nm des naphtoquinones 1-4 et leurs maxima d'absorption sont plus intenses.

4°/ Les bandes ultra-violettes au voisinage de 250 - 260 nm (40 000 cm^{-1}) sont comme leurs homologues des naphtoquinones 1-4 de nature $\pi\pi^*$.

Nous avons groupé sur la Fig. VIII, 7 et analysé dans le tableau VIII, 5 l'ensemble des spectres des naphtoquinones 1-2 pour étudier l'effet des substituants méthylés et halogénés sur les bandes d'absorption de la naphtoquinone 1-2 en solution dans le chloroforme.

On note que si pour le visible les déplacements introduits par les dérivés méthylés et halogénés se font vers les grandes longueurs d'onde (ce qui est anormal pour les méthylés), ces effets ne sont pas nets sur les bandes ultra-violettes.

IV - PHOTOLUMINESCENCE DES NAPTHOQUINONES 1-2 EN SOLUTION ET A 77° K

1 - Analyse de nos résultats expérimentaux

La littérature ne mentionne aucune étude d'émission de ces composés.

Nous avons entrepris l'étude de la photoluminescence des naphtoquinones 1-2 en solution à la température de l'azote liquide. Profitant de la longue durée de vie de la luminescence de ces composés qui est de l'ordre de $4 10^{-3}$ s pour la NQ 1-2, nous avons augmenté l'intensité et la "pureté" de ces émissions en utilisant le phosphoroscope.

Parmi tous les solvants vitreux et cristallisés utilisés, nous avons retenu pour tous les composés de cette famille l'éther propylique ; c'est avec ce solvant que nous obtenons les meilleures émissions qui restent dans tous les cas formées de bandes. Nous rapportons dans les tableaux VIII, 6 à VIII, 9 les résultats de l'analyse des spectres d'émission (Fig. VIII, 8 à VIII, 11), les fréquences des bandes étant déterminées à 100 cm^{-1} près. Nous avons utilisé pour attribuer ces fréquences les résultats des mesures d'absorption I.R. de OLIVER (2).

Tableau VIII, 6

LA NAPHTOQUINONE 1-2
(T → S en solution à 77° K dans l'éther propylique)

νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions (2)
19 000 (F)		
18 150 (f)	850	796
17 350 (F)	1 650	ν(C = O)
16 650 (m)	2 350	1 650 + 796
16 200 (f)	2 800	1 650 + 249
15 650 (F)	3 350	2 x 1 650
14 950 (f)	4 050	2 x 1 650 + 796

Tableau VIII, 7

LA 3 METHYL NAPHTOQUINONE 1-2
(T → S en solution à 77° K dans l'éther propylique)

νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions (2)
20 000 (f)		
18 450 (mF)	1 550	1 660
17 600 (mF)	2 400	1 660 + 850
17 200 (F)	2 800	1 660 + 1250
15 900 (mF)	4 100	1 660 + 2 x 1 250

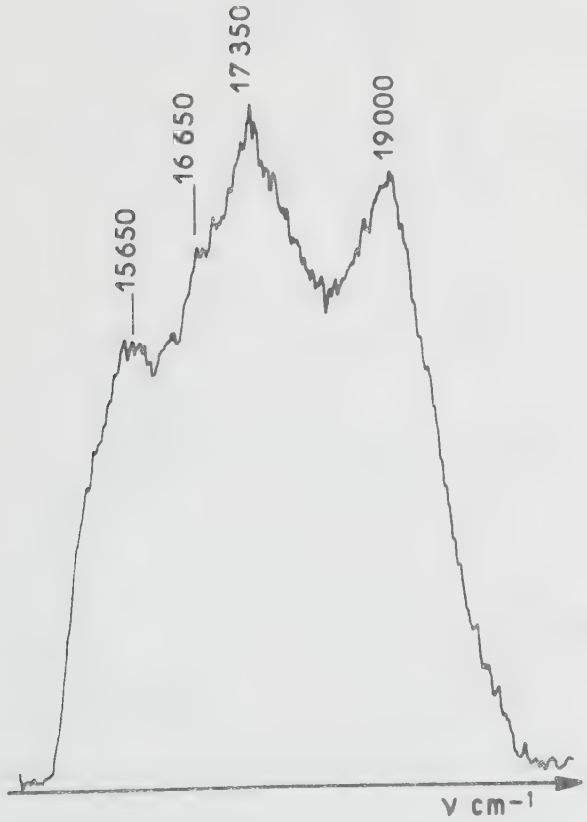


Fig. VIII, 8

T → S de la NQ 1-2 en solution à 77° K de 10^{-3} mole l^{-1} dans l'éther propylique
λ_{Hg} = 436

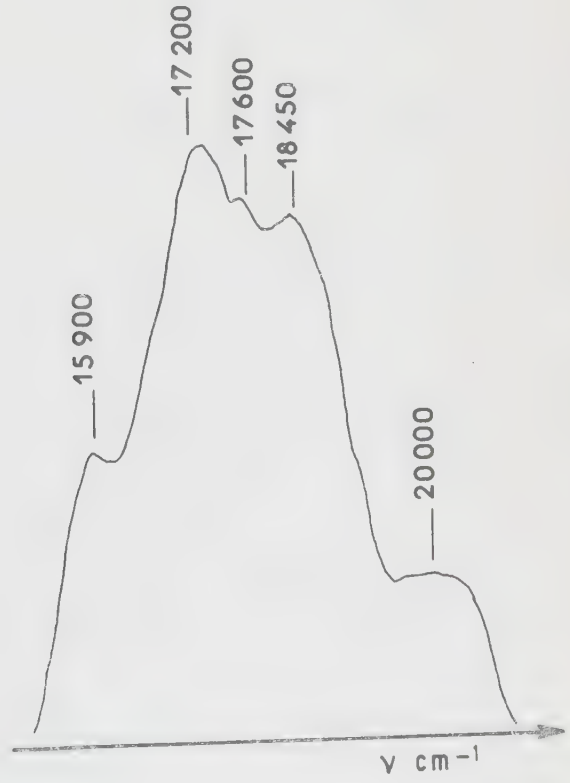


Fig. VIII, 9

T → S de la 3M.NQ 1-2 en solution à 77° K de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'éther propylique
$\lambda_{Hg} \geqslant 310$ nm

Tableau VIII, 8

LA 3 CHLORO NAPHTOQUINONE 1-2
(T → S en solution à 77° K dans l'éther propylique)

νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions (2)
19 800 (mF)		
18 150 (F)	1 650	1 650
16 800 (F)	3 000	1 660 + 1 250
15 950 (mF)	3 850	1 660 + 1 250 + 850

Tableau VIII, 9

LA 3 BROMO NAPHTOQUINONE 1-2
(T → S en solution à 77° K dans l'éther propylique)

νcm^{-1}	$\Delta\nu cm^{-1}$	Attributions (2)
19 950 (f)		
19 500 (f)	450	450
18 350 (F)	1 600	1 600
17 100 (mF)	2 850	1 660 + 1 250
16 700 (F)	3 250	2 x 1 650
15 500 (mF)	4 450	2 x 1 660 + 1 250

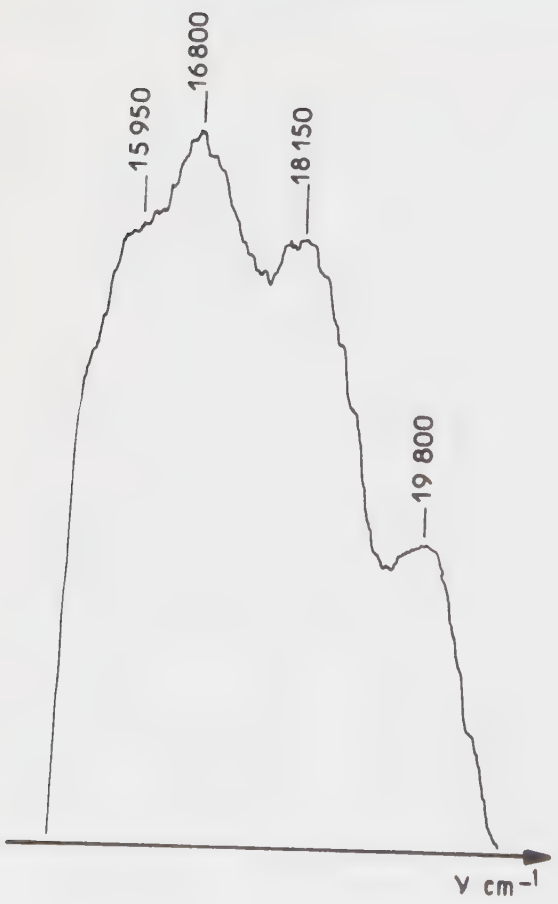


Fig. VIII,10

T → S de la 3 Cl.NQ 1-2 en solution à 77° K de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'éther propylique ; $\lambda_{Hg} \geqslant 310$ nm

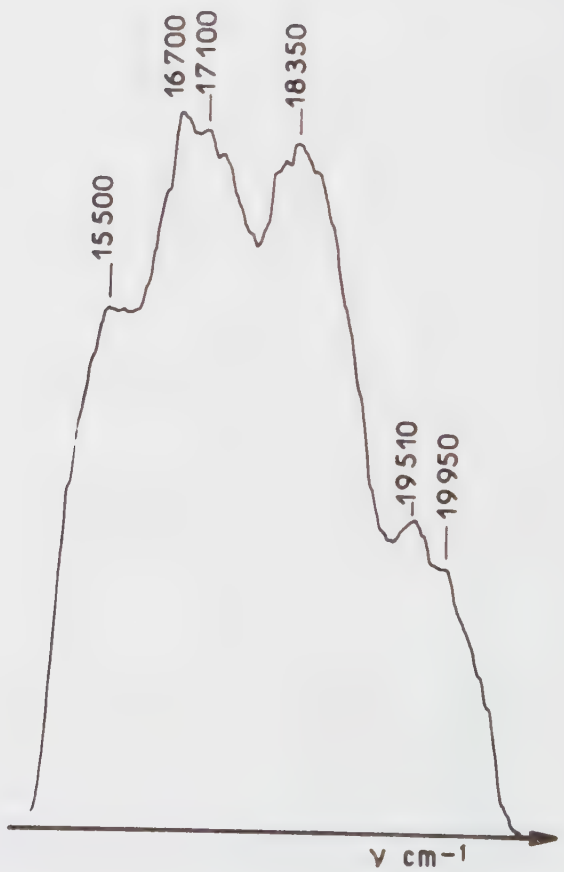


Fig. VIII, 11

T → S de la 3 Br.NQ 1-2 en solution à 77° K de 10^{-2} mole l^{-1} dans l'éther propylique ; $\lambda_{Hg} \geqslant 310$ nm

2 - Discussion

Tableau VIII , 10

LES NAPHTOQUINONES 1-2
T → S en solution à 77° K dans l'éther propylique
(fréquences observées en cm^{-1})

NQ 1-2	3M.NQ 1-2	3Cl.NQ 1-2	3Br.NQ 1-2
19 000 (F)	20 000 (f)	19 800(mF)	19 950 (f)
249			
			450
796	850	850	
	1 250	1 250	1 250
1 650	1 660	1 650	1 660

Compte tenu de la précision de nos pointés, les fréquences mesurées sont celles observées en I.R.(2) : 800, 1 250, et 1 660 cm^{-1}. Seule a été attribuée la fréquence 1660 cm^{-1} au $\nu(C = O)$.

L'émission a donc pour origine un niveau triplet $n\pi^*$. Cette nature du niveau triplet le plus bas est en accord avec l'effet hypsochrome observé avec le composé méthylé (Tableau VIII, 10).

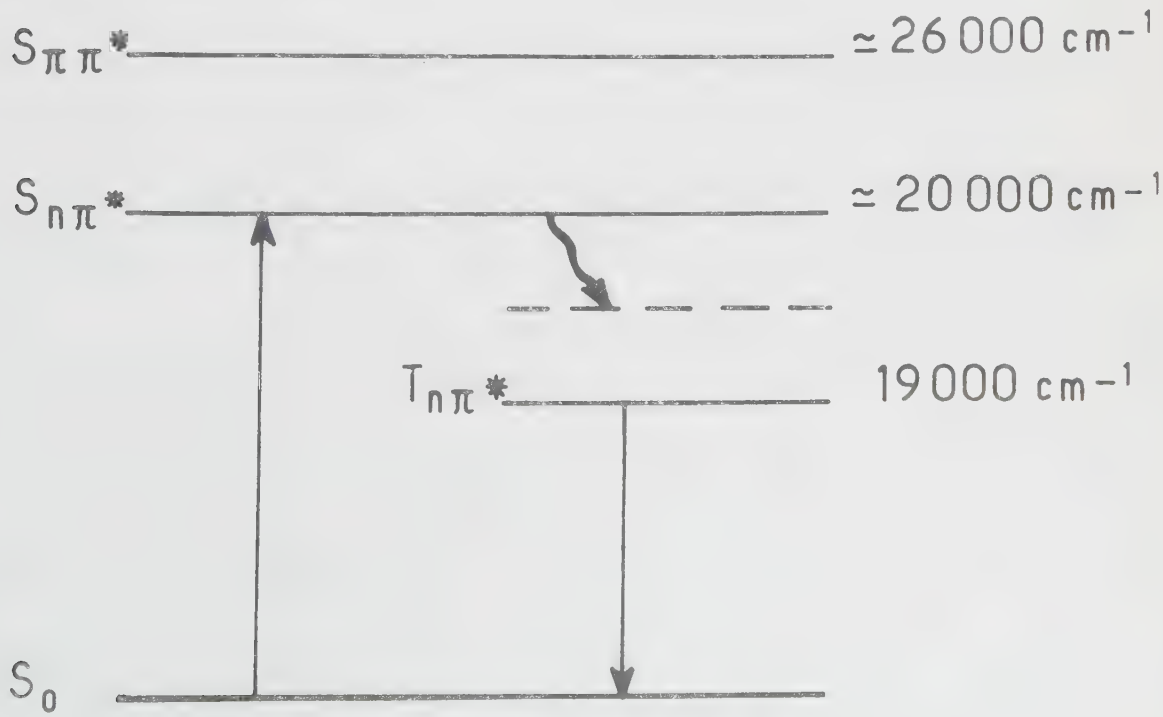


Schéma énergétique de la N.Q.1_2

B I B L I O G R A P H I E

VIII - LES NAPHTOQUINONES 1-2

(1) M. SCHVOERER ; Thèse Bordeaux 1970

(2) R.W.A. OLIVER, R.M. RASHMAN, A.W. SOMERVILLE ; Tetrahedron 24, 4067, 1968

(3) J.E. PURVIS ; J. Chem. Soc. 123, 1841, 1923

(4) MACKBETH ; J. Chem. Soc. 325, 1935

(5) R.G. COOKE, A.K. MACKBETH, F.L. WINZOR ; J. Chem. Soc. 879, 1939

(6) S. NAGAKURA, A. KUBOYAMA ; J. Am. Chem. Soc. 76, 1003, 1954

(7) B. RUBIN ; Fortsh. Chem. Dtch 13, 251, 1969

RESUME ET CONCLUSION

Notre étude expérimentale des transitions électroniques (absorption et photoluminescence) nous a permis de fixer les énergies et de déterminer la nature $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ des premiers niveaux excités singulets et triplet pour l'ensemble de nos composés quinoniques qu'on peut classer en six familles : quatre quinones "vraies" la parabenzoquinone (PBQ), la naphtoquinone 1-4 (NQ 1-4), l'anthraquinone 1-4 (AQ 1-4) et la naphtacène ou tétracène quinone 1-4 (TQ 1-4), une quinone "méso" : l'anthraquinone 9-10 (AQ 9-10)et une orthoquinone : la naphtoquinone 1-2 (NQ 1-2).

Nous avons commencé par l'étude de l'absorption à la température ordinaire de ces composés dans différents solvants,reprenant et complétant dans certains cas les études antérieures.

En exploitant d'abord l'effet de la polarité des solvants, nous avons pu fixer la nature des états excités et établir une comparaison entre tous les composés étudiés.

Pour tous ces dérivés, les bandes d'absorption se répartissent dans quatre régions spectrales :

1°/ Dans le visible, on obtient une bande de très faible intensité ($\log \varepsilon \simeq 0{,}04$) dont la position varie de 18 000 à 20 000 cm^{-1} quand on passe de la PBQ à l'AQ 1-4 ; elle est liée à un état excité triplet de nature $n\pi^*$, sauf pour l'AQ 1-4 et la TQ 1-4 où il s'agit d'un triplet $\pi\pi^*$.

2°/ Dans le visible également une bande d'intensité plus importante ($1{,}5 \leqslant \log \varepsilon \leqslant 3$), évolue de façon hypsochrome de 20 000 à 25 000 cm^{-1} depuis la PBQ jusqu'à l'AQ 1-4. La structure vibrationnelle fait apparaître une progression de raison 1 200 cm^{-1} (fréquence du C = O dans l'état S excité de nature $n\pi^*$).

Dans le cas de la TQ 1-4, cette bande est masquée par la bande due à la transition S ($\pi\pi^*$) ← S qui, pour les autres quinones, reste dans l'ultra-violet.

Mais si dans le cas du cristal et de la vapeur on obtient un dédoublement dû à la présence des 2 C = O, en bon accord avec les prévisions théoriques, avec nos solutions ce phénomène n'a pu être observé avec netteté.

3°/ Entre 36 000 et 19 000 cm^{-1}, donc dans le proche U.V. on observe une bande dont la longueur d'onde et l'intensité augmentent depuis la PBQ ($\log \varepsilon = 2$) jusqu'à la TQ 1-4 ($\log \varepsilon = 4$).

4°/ Dans l'ultra-violet, au voisinage de 40 000 cm^{-1}, on trouve pour toutes ces quinones une bande de très forte intensité ($\log \varepsilon \geqslant 4$).

L'effet du substituant, bien que faible, nous a permis de préciser certains résultats :

alors que la substitution par un radical méthylé provoque une légère perturbation se traduisant par un déplacement des états excités $\pi\pi^*$ et $n\pi^*$, au contraire le substituant halogéné provoque dans certains cas (comme la PBQ), un déplacement de la bande centrale $\pi\pi^*$ qui vient perturber et masquer complètement la bande S ($n\pi^*$) visible.

En ce qui concerne la photoluminescence, nous avons utilisé des solutions étendues vitreuses ou cristallisées, à la température de l'azote liquide. L'emploi d'un phosphoroscope Becquerel a permis d'obtenir pour des émissions de durée de vie relativement longue une grande "pureté" spectrale.

Nous avons obtenu pour la première fois des spectres finement structurés de la PBQ et de ses composés méthylés en utilisant comme solvants le naphtalène et l'éther propylique.

Avec la plupart des composés de l'AQ 1-4, de la TQ 1-4 et de la NQ 1-2 les spectres de luminescence obtenus sont suffisamment structurés pour en interpréter la structure vibrationnelle.

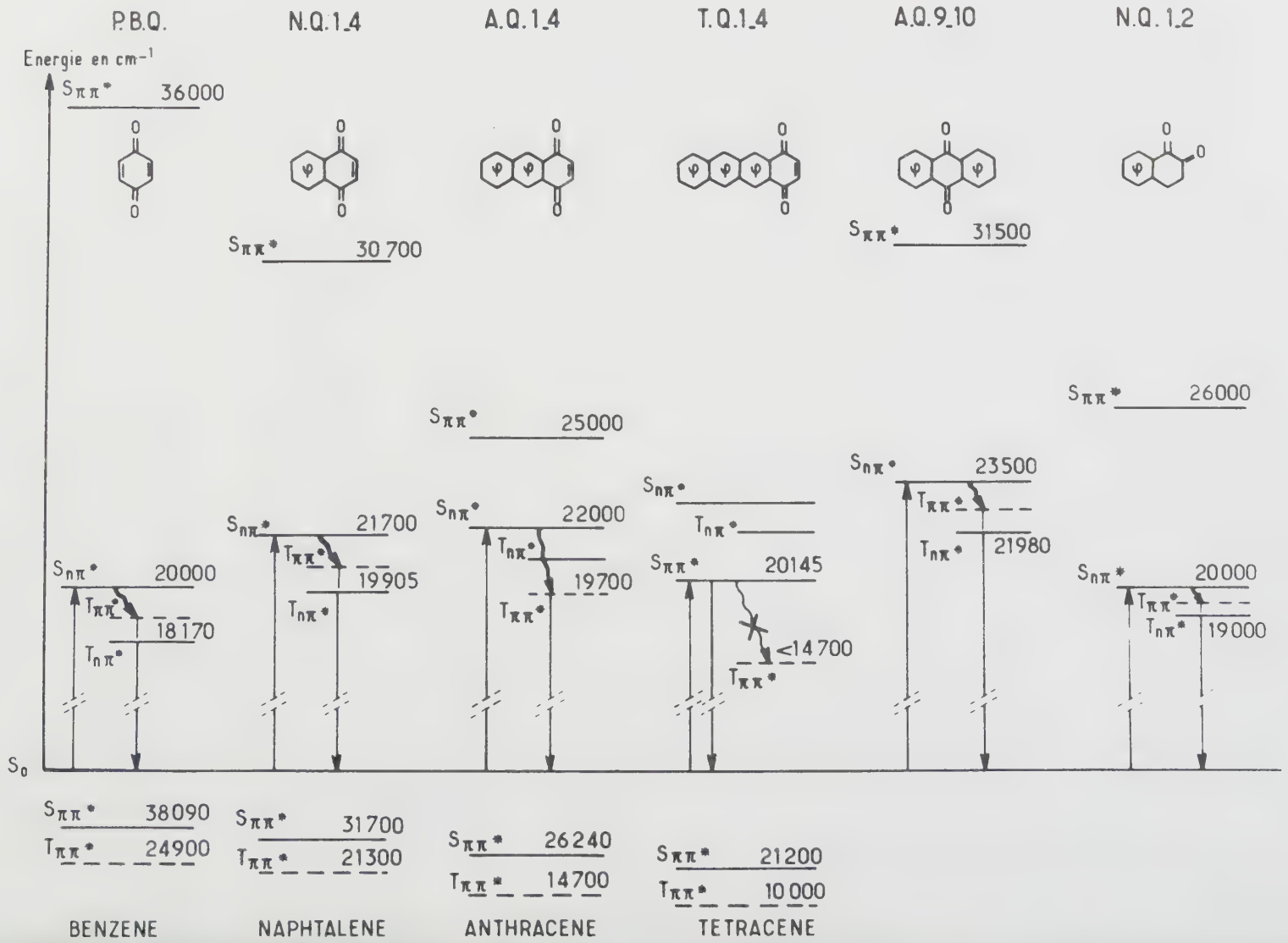
Nous avons pu prouver (durée de vie, analyse vibrationnelle, spectre d'absorption) que dans tous les cas, exceptée la TQ 1-4, la luminescence correspond à une transition $T \rightarrow S$ et qu'en outre pour la NQ 1-4 et l'AQ 9-10 l'énergie du niveau triplet le plus bas est très différente de la valeur avancée par SINGH à la suite de son étude de l'électroluminescence de la vapeur.

Avec les deux quinones "méso" et "ortho" étudiées, quelques modifications ont été observées résultant de l'importance du système $n\pi^*$ par rapport au reste de la molécule. Cette importance se traduit :

en absorption par une augmentation d'intensité de la bande S ($n\pi^*$) comparée à celle du système correspondant des quinones "vraies" et par un effet bathochrome sur cette bande quand on passe de la NQ 1-4 à son isomère la NQ 1-2.

en émission par un caractère $n\pi^*$ plus prononcé de la transition $T \rightarrow S$, si on compare l'AQ 9-10 et la NQ 1-2 à leur isomère respectif.

On peut alors établir pour ces six familles les schémas énergétiques suivants :


P.B.Q.
N.Q.1.4
A.Q.1.4
T.Q.1.4
A.Q.9.10
N.Q.1.2
Energie en cm⁻¹
Sππ* 36000
Sππ* 30700
Sππ* 31500
Sππ* 25000
Sππ* 26000
Snπ* 20000
Tππ*
18170
Tnπ*
Snπ* 21700
Tππ*
19905
Tnπ*
Snπ* 22000
Tnπ*
19700
Tππ*
Snπ*
Tnπ*
Sππ* 20145
<14700
Tππ*
Snπ* 23500
Tππ*
Tnπ* 21980
Snπ* 20000
Tππ*
Tnπ* 19000
S0
Sππ* 38090
Tππ* 24900
Sππ* 31700
Tππ* 21300
Sππ* 26240
Tππ* 14700
Sππ* 21200
Tππ* 10000
BENZENE
NAPHTALENE
ANTHRACENE
TETRACENE

Ces schémas traduisent :

— Pour les paraquinones un effet bathochrome sur la première transition S ($\pi\pi^*$) ← S et un effet hypsochrome sur la transition S ($n\pi^*$) ← S au fur et à mesure que le nombre des noyaux aromatiques augmente, l'ordre S ($\pi\pi^*$), S ($n\pi^*$) s'inversant pour la TQ 1-4. Cette évolution se retrouve avec les niveaux S ($\pi\pi^*$) des carbures aromatiques correspondants.

— L'absence de fluorescence pour toutes ces quinones sauf pour la TQ 1-4 s'explique par la conversion interne efficace entre deux niveaux S^* et T de nature différente. Comme l'état S ($n\pi^*$), l'état T ($n\pi^*$) se déplace vers les courtes longueurs d'onde quand le nombre des noyaux aromatiques augmente, avec une inversion du triplet $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ pour l'AQ 1-4 et la TQ 1-4.

— Enfin, on peut vérifier que si pour les quinones "vraies" le caractère $\pi\pi^*$ aromatique s'ajoute progressivement au caractère $n\pi^*$ quand on passe de la PBQ à la TQ 1-4, la position particulière des deux groupements C = O dans la NQ 1-2 et l'AQ 9-10 favorise leur caractère $n\pi^*$ aux dépens du système $\pi\pi^*$ quand on les compare à leurs deux isomères, la NQ 1-4 et l'AQ 1-4.

Les résultats de l'étude des transitions électroniques de ces quinones peuvent donc entre autres, servir de critère supplémentaire, en plus des diagrammes moléculaires et des fréquences I.R. pour traduire le caractère spécifique des quinones "vraies".

Vu et approuvé

Talence, le Janvier 1972

Pour le Président

Le Vice-Président